

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. April 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/31063 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 5/00, 5/08

(DE). DOMES, Heribert [DE/DE]; Sudetenstrasse 27,
35789 Weilmünster (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11507

(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 50 537.6 11. Oktober 2000 (11.10.2000) DE
101 277 21.0 7. Juni 2001 (07.06.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Str. 1, 60487 Frankfurt (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR COATING METAL SURFACES WITH AN AQUEOUS, POLYMER-CONTAINING COMPOSITION, SAID AQUEOUS COMPOSITION AND THE USE OF THE COATED SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN MIT EINER WÄSSERIGEN, POLYMERE ENTHALTENDEN ZUSAMMENSETZUNG, DIE WÄSSERIGE ZUSAMMENSETZUNG UND VERWENDUNG DER BESCHICHTETEN SUBSTRATE

(57) Abstract: The invention relates to a method for coating a metal surface with an aqueous composition, characterized in that the composition contains, in addition to water: a) at least one organic film former that contains at least one water-soluble or water-dispersible polymer with an acid number ranging from 5 to 200, b) at least one particulate inorganic compound with an average particle diameter measured by a scanning electron microscope in the range of from 0.005 to 0.3 µ, c) at least one slip additive and/or at least one corrosion inhibitor, d) optionally at least one organic solvent, e) optionally at least one silane and/or siloxane, f) optionally at least one cross-linking agent, and g) optionally at least one chromium (VI) compound. The clean metal surface is contacted with the aqueous composition and a particle-containing film is formed on the metal surface which is then dried. The dried and optionally also cured film has a layer thickness ranging from 0.01 to 10 µm. The invention further relates to a corresponding aqueous composition.

A1

WO 02/31063

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche mit einer wässrigen Zusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Zusammensetzung neben Wasser a) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispersiertes Polymer mit einer Säurezahl im Bereich von 5 bis 200 enthält, b) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µ Durchmesser, c) mindestens ein Gleitmittel oder/und mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor, d) ggf. mindestens ein organisches Lösemittel, e) ggf. mindestens ein Silan oder/und Siloxan, f) ggf. mindestens ein Vernetzungsmittel und g) ggf. mindestens eine Chrom(VI)-Verbindung enthält, wobei die saubere metallische Oberfläche mit der wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein Partikel enthaltender Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der anschließend getrocknet wird, wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 10 µm aufweist. Ferner betrifft die Erfindung eine entsprechende wässrige Zusammensetzung.



— *insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich*

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer wässrigen, Polymere enthaltenden Zusammensetzung, die wässrige Zusammensetzung und Verwendung der beschichteten Substrate

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer Polymer sowie feine anorganische Partikel enthaltenden wässrigen Zusammensetzung. Ferner betrifft die Erfindung eine entsprechende wässrige Zusammensetzung sowie die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate.

Die bislang am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Oberflächenbehandlung bzw. Vorbehandlung vor der Lackierung von Metallen, insbesondere von Metallband, basieren auf dem Einsatz von Chrom(VI)-Verbindungen zusammen mit diversen Zusatzstoffen. Aufgrund der toxikologischen und ökologischen Risiken, die derartige Verfahren mit sich bringen und darüber hinaus aufgrund der absehbaren gesetzlichen Einschränkungen bezüglich der Anwendung von Chromat-haltigen Verfahren wird schon seit längerer Zeit nach Alternativen zu diesen Verfahren auf allen Gebieten der Metalloberflächenbehandlung gesucht.

Es sind Harzgemische bekannt, bei denen Harze mit anorganischen Säuren abgemischt werden, um auf diese Weise auch einen Beizangriff und somit einen besseren Kontakt der Harzsicht direkt mit der metallischen Oberfläche zu erzielen. Diese Zusammensetzungen haben den Nachteil, daß aufgrund des Beizangriffes die Kontamination während des Kontaktierens der Behandlungsflüssigkeit (Dispersion) zum Substrat eintritt. Dies führt zur Anreicherung von Metallen in der Behandlungsflüssigkeit und dadurch bedingt zur permanenten Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit, wodurch der Korrosionsschutz signifikant beeinträchtigt wird. Diese Metalle werden durch den Beizangriff aus der metallischen Oberfläche der zu behandelnden Substrate herausgelöst.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß sich speziell bei Aluminium bzw. bei Aluminium-enthaltenden Legierungen die Oberflächen dunkel, u.U. dunkelgrau bis anthrazitfarben verfärbten. Die dunkel verfärbten Metalloberflächen sind für dekorative Anwendungen nicht einsetzbar, da die Verfärbung selbst

- 5 aus ästhetischen Gründen unerwünscht ist. Die Dunkelfärbung ist je nach der Dicke der Schichtauflage mit unterschiedlicher Intensität sichtbar.

DE-A-198 14 605 beschreibt ein Versiegelungsmittel für metallische Oberflächen, das neben mindestens einem Lösemittel mindestens ein Silanderivat und kolloidale Kieselsäure oder/und kolloidales Silicat enthält. Bei den Bei-

- 10 spielen liegt der Gehalt an Silan(en) bei 20 Gew.-% (in etwa 200 g/L) und an Kieselgel bzw. Silicat im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%. Ein angedeuteter Zusatz an Wachs zur Verminderung der Reibungszahl oder an organischem

Bindemittel als Netzmittel wie z.B. Polypropylen, Polyethylen, Polyethylenoxid oder modifiziertem Polysiloxan oder aus anderen, nicht angeführten

- 15 Gründen mit nicht weiter genannten Bindemitteln wurde bei den Beispielen nicht eingesetzt. Die Beispiele führen über die Silane hinaus keine polymeren Substanzen auf.

EP-B1-0 608 107 lehrt eine wässrige Beschichtzungszusammensetzung auf der Basis von hochdispersem Siliciumdioxid oder Aluminiumsilicat, einer

- 20 Borsäureverbindung, einer Harzkomponente und Wasser, um eine Korrosionsschutzschicht z.B. auf verzinktem Stahl auszubilden. Das Gewichtsverhältnis Festkörper zu Lösemittel dieser Zusammensetzung soll nach Anspruch 10 im Bereich von (0,25 bis 1) : 1 liegen. Durch den Zusatz einer Borsäureverbindung wie Metaborsäure als "colloidizing agent" für die kolloidalen Komponenten wurde eine Langzeitstabilisierung der Dispersion erzielt.
- 25 Außerdem wurde vorteilhaft Melamincyanurat zugesetzt.

US 5,089,064 bezieht sich auf ein Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch Ausbildung einer Beschichtung auf Basis von H₂ZrF₆, einem bestimmten Hydroxystyren-Polymer, ggf. dispergiertem SiO₂, einem

- 30 Lösemittel und einem Tensid auf einer Aluminiumoberfläche.

JP-A-07-252433 beschreibt ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen wie Stahloberflächen mit einer wässrigen Dispersion, die 30 bis 90 Gew.-% einer α,β -ungesättigten Carboxylsäure, 3 bis 20 Gew.-% ausgewählt aus Acrylester, Methacrylester und Vinylgruppen enthaltenden

- 5 Monomeren, 7 bis 67 Gew.-% von polymerisierbaren Monomeren in wässriger, alkalischer Lösung und wässriges Sol mit SiO_2 -Partikeln von mindestens 100 m²/g spezifischer Oberfläche enthält und durch Copolymerisation reagiert wird. Hierbei wird anscheinend mit einem Bisphenol-Epoxidharz gearbeitet.
- 10 JP-A-02-235973 offenbart ein Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen insbesondere der Nahrungsmittelindustrie mit einer wässrigen Dispersion auf Basis von selbstemulgierbarem Carboxyl-Gruppen enthaltendem Epoxidharz und Vinylmonomeren, die in der Gegenwart eines Polymerisationsinitiators copolymerisiert werden. Diese Dispersion enthält anorganische
- 15 Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von bis zu 2 μm .

JP-A-05-255587 betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Metallplatten mit einer Dispersion aus Polyurethanharz, feinen oder/und größeren SiO_2 -Partikeln sowie aus Polyolefinwachs mit einem Schmelzpunkt von mindestens 90 °C oder/und PTFE. Das Polyurethanharz weist eine bestimmte Elastizität auf und soll der Beschichtung gute Tiefzieheigenschaften verleihen.

- 20 Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen vorzuschlagen, das auch für hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten, wie sie für Bänder genutzt werden, geeignet ist, das weitgehend oder gänzlich frei von Chrom(VI)-Verbindungen anwendbar ist, das möglichst auch frei von anorganischen und organischen Säuren und das großtechnisch einsetzbar ist.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche, insbesondere von Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium,

- Nickel, Titan, Zinn, Zink oder Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn oder/und Zink enthaltenden Legierungen, mit einer wässerigen Zusammensetzung, die weitgehend oder gänzlich von Chrom(VI)-Verbindungen frei sein kann, zur Vorbehandlung vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung, bei der der zu beschichtende Körper ggf. - insbesondere ein Band oder Bandabschnitt - nach der Beschichtung umgeformt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Zusammensetzung neben Wasser
- 5
- a) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes Polymer mit einer Säurezahl im Bereich von 5 bis 200 enthält,
- 10
- b) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µm Durchmesser,
- c) mindestens ein Gleitmittel oder/und mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor,
- 15
- d) ggf. mindestens ein organisches Lösemittel,
- e) ggf. mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan,
- f) ggf. mindestens ein Vernetzungsmittel insbesondere auf Basis einer basischen Verbindung und
- 20
- g) ggf. mindestens eine Chrom(VI)-Verbindung enthält,
- wobei die saubere metallische Oberfläche mit der wässerigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein Partikel enthaltender Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der anschließend getrocknet wird und
- 25
- ggf. zusätzlich ausgehärtet wird,

wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 10 µm aufweist - bestimmt durch Ablösen einer definierten Fläche des ausgehärteten Films und Auswiegen.

- Der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film weist vorzugsweise eine
- 5 Pendelhärte von 30 bis 190 s, vorzugsweise von 50 bis 180 s, auf, gemessen mit einem Pendelhärteprüfer nach König nach DIN 53157. Die Pendelhärte nach König liegt vorzugsweise im Bereich von 60 bis 150 s, besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 120 s. Bei UV-vernetzbaren Beschichtungen treten oft Werte im Bereich von 100 bis 150 s der Pendelhärte auf, während bei den nicht-UV-vernetzbaren oder z.B. auf nicht oder kaum chemisch vernetzenden Polymerdispersionen basierenden Beschichtungen können bevorzugt Werte der Pendelhärte im Bereich von 40 bis 80 s auftreten. Die erfindungsgemäß hergestellten Schichten sind nur an Prüfkörpern mit chemisch gleichartigen, aber ausreichend dicken Schichten zu prüfen, jedoch
- 10 nicht an dünnen Beschichtungen im Bereich bis zu 10 µm Dicke.
- 15

- Der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film weist vorzugsweise eine derartige Flexibilität auf, daß beim Biegen über einen konischen Dorn bei einem Dornbiegetest weitestgehend nach DIN ISO 6860 für einen Dorn von 3,2 mm bis 38 mm Durchmesser - jedoch ohne die Testfläche anzureißen -
- 20 keine Risse länger als 2 mm entstehen, die bei der anschließenden Benetzung mit Kupfersulfat durch Farbumschlag infolge Kupferabscheidung auf der aufgerissenen metallischen Oberfläche erkennbar werden. Der Nachweis der Flexibilität durch Anwendung des Dornbiegetests und anschließendem Tauchen der auf diese Weise umgeformten Bereiche in eine Kupfersulfatlösung zum Erkennen von Fehlstellen gewährt ein reproduzierbares Testergebnis und hat den Vorteil, daß hierzu keine aufwendigen, z.B. 240 h andauernden Korrosionsprüfungen erforderlich sind, die teilweise je nach chemischer Zusammensetzung und Rauheit der metallischen Oberfläche zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann, die daher nur begrenzt miteinander verglichen werden können. Für diesen Test ist es bei unedleren me-
- 25
- 30

tallischen Oberflächen wie bei Aluminiumlegierungen erforderlich, vor der Beschichtung die metallische Oberfläche erst einmal beizend zu reinigen, um die Oxidschicht weitestgehend zu entfernen.

- Vorzugsweise ist die wässrige Zusammensetzung frei von anorganischen
5 Säuren oder/und organischen Carbonsäuren, insbesondere frei von anorganischen Säuren.

Der organische Filmbildner ist in der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) vorzugsweise in einem Gehalt von 0,1 bis 1000 g/L enthalten, besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 600 g/L, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 550 g/L, insbesondere von 150 bis 450 g/L. Vorzugsweise werden auf 100 Gewichtsteile Wasser 2 bis 100 Teile des organischen Film-
10 bildners zugegeben, besonders bevorzugt 10 bis 60 Teile, ganz besonders bevorzugt 15 bis 45 Teile. Die höchsten Gehalte an organischem Filmbildner können insbesondere bei UV-härtenden Systemen ohne oder nur mit gerin-
15 gen flüchtigen Anteilen wie organischen Lösemitteln oder/und Restmonomen-
ren auftreten. Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders bevorzugt sind vorwiegend oder allein beim Trocknen verfilmte bzw. thermisch-
physikalisch gehärtete Beschichtungen.

Die mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform ist in der wässerigen Zusammensetzung (Badlösung) vorzugsweise in einem Gehalt von 0,1 bis 500 g/L enthalten, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 200 g/L, ganz besonders bevorzugt von 30 bis 100 g/L. Vorzugsweise werden auf 100 Gewichtsteile Wasser 0,1 bis 50 Teile der mindestens einen anorganischen Verbindung in Partikelform zugegeben, besonders bevorzugt
20 0,5 bis 20 Teile, ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 10 Teile. Unter den anorganischen Verbindungen in Partikelform sind insbesondere solche bevorzugt, die die Transparenz der erfindungsgemäßen Beschichtung erhalten, also farblos bzw. weiß sind, wie z.B. Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Silicat, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid, Zinkoxid oder/und Zirkoniumoxid,
25

um den visuellen Charakter der metallischen Oberfläche möglichst unverfälscht sichtbar zu erhalten.

Das Verhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an anorganischen Verbindungen in Partikelform in der wässerigen Zusammensetzung (Badlösung) kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq 25 : 1$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis in einem Bereich von $0,05 : 1$ bis $15 : 1$, besonders bevorzugt in einem Bereich von $1 : 1$ bis $8 : 1$.

Der Gehalt an mindestens einem Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan beträgt in der wässerigen Zusammensetzung (Badlösung) vorzugsweise 0,1 10 bis 50 g/L, besonders bevorzugt 0,2 bis 35 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 20 g/L, insbesondere 1 bis 10 g/L.

Für ein Konzentrat zum Ansetzen der Badlösung in erster Linie durch Verdünnen mit Wasser bzw. für eine Ergänzungslösung zum Einstellen der 15 Badlösung beim längeren Betrieb eines Bades werden vorzugsweise wässerige Zusammensetzungen verwendet, die die meisten oder fast alle Bestandteile der Badlösung enthält, jedoch nicht die mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform, die bevorzugt separat gehalten und separat zugeben wird. Auch Reaktions- und Trocknungsbeschleuniger wie z.B. das 20 Morholinsalz der Paratoluolsulfosäure können vorteilhaft separat zugegeben werden, insbesondere zur Aushärtung bei Polyester-Melaminharz-Systemen. Das Konzentrat bzw. die Ergänzungslösung weisen vorzugsweise eine Konzentration auf, die fünfmal bis zehnmal bezüglich der einzelnen Bestandteile so stark angereichert ist wie die Badlösung. In manchen Fällen 25 kann jedoch auch mit dem "Konzentrat" direkt als Badlösung gearbeitet werden, ggf. nach einer geringen Verdünnung um z.B. 5 bis 30 %.

Die wässerige Zusammensetzung, die vorzugsweise weitgehend frei von Chrom(VI)-Verbindungen ist, weist auf Chrom-freien metallischen Oberflächen nur einen Chrom-Gehalt von bis zu 0,05 Gew.-%, auf Chrom-haltigen

metallischen Oberflächen einen Chrom-Gehalt von bis zu 0,2 Gew.-% auf. Vorzugsweise ist der Lösung oder Dispersion kein Chrom bewußt zugegeben. Im Bad auftretende Chromgehalte können dann durch Beizangriff aus der metallischen Oberfläche herausgelöst sein, aus Verunreinigungsgehalten in Spuren stammen bzw. eingeschleppt sein aus vorgesetzten Bädern bzw. aus Behältern und Rohrleitungen kommen. Vorzugsweise werden auch Gehalte an Cadmium, Nickel, Kobalt oder/und Kupfer äußerst gering gehalten und nicht zugegeben. Üblicherweise ist jedoch für die erfindungsgemäß Lösungen bzw. Dispersionen der Beizangriff derart gering, daß kein Stahlveredler wie z.B. Chrom oder Nickel aus einer Stahloberfläche herausgelöst werden kann.

Der Begriff "saubere metallische Oberfläche" bedeutet hierbei eine ungereinigte metallische, z.B. frisch verzinkte Oberfläche, bei der keine Reinigung notwendig ist, bzw. eine frisch gereinigte Oberfläche.

- 15 Bei dem erfindungsgemäß Verfahren kann der organische Filmbildner in der Form einer Lösung, Dispersion, Emulsion, Mikroemulsion oder/und Suspension vorliegen. Der Begriff Dispersion umfaßt dabei auch die Unterbegriffe Emulsion, Mikroemulsion und Suspension. Der organische Filmbildner kann mindestens ein Kunsthärz sein bzw. enthalten, insbesondere ein Kunsthärz auf Basis Acrylat, Butadien, Ethylen, Polyester, Polyurethan, Siliconpolyester, Epoxid, Phenol, Styrol, Harnstoff-Formaldehyd, deren Mischungen oder/und deren Mischpolymerisaten. Hierbei kann es sich um ein kationisch, anionisch oder/und sterisch stabilisiertes Kunsthärz bzw. Polymer oder/und deren Lösung handeln.
- 20 Vorzugsweise ist der organische Filmbildner ein Kunsthärzgemisch oder/und ein Mischpolymerisat, das einen Gehalt an Kunsthärz auf Basis Acrylat, Epoxid, Ethylen, Harnstoff-Formaldehyd, Phenol, Polyester, Polyurethan, Styrol oder/und Styrolbutadien enthält, aus dem während bzw. nach der Abgabe von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen ein organischer Film ausbildet wird. Der organische Filmbildner kann Kunsthärz oder/und Polymer
- 25

auf der Basis von Epoxid, Phenol, Polyacrylat, Polyethylenimin, Polyurethan, Polyvinylalkohol, Polyvinylphenol, Polyvinylpyrrolidon, Polyasparaginsäure oder/und deren Derivate bzw. Copolymeren, insbesondere Copolymeren mit einer Phosphor enthaltenden Vinylverbindung, enthalten.

- 5 Ganz besonders bevorzugt ist ein Kunstharz auf Basis Acrylat oder auf Basis Ethylen-Acrysäure mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 60 bis 95 °C oder ein Kunstharz mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 20 bis 160 °C, insbesondere im Bereich von 60 bis 120 °C.

- Die Säurezahl des Kunstharzes/Kunstharzgemisches kann vorzugsweise im
10 Bereich von 10 bis 140 liegen, besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 100, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 80. In einem hohen Bereich der Säurezahl ist es üblicherweise nicht notwendig, einen Filmbildner kationisch, anionisch oder/und sterisch zu stabilisieren. Bei einer gerin-
gen Säurezahl ist jedoch eine solche Stabilisierung meistens notwendig.
15 Dann ist es vorteilhaft, bereits stabilisierte Kunstharze bzw. deren Gemische einzusetzen.

Das Molekulargewicht des Kunstharzes bzw. des Polymers kann im Bereich von mindestens 1.000 u, vorzugsweise von 5.000 bis 250.000 u, besonders bevorzugt im Bereich von 20.000 bis 200.000 u liegen.

- 20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der pH-Wert der wässerigen Lösung des organischen Filmbildners ohne Zugabe weiterer Verbindungen vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 12 liegen, besonders bevorzugt im Be-
reich von 1 bis 6 bzw. 6 bis 10,5, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 4 bzw. 7 bis 9, je nachdem, ob im sauren oder eher basischen Be-
25 reich gearbeitet wird. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Kunstharze oft bereits beim Kunstharzhersteller neutralisiert wurden. Vorzugsweise liegt der pH-Wert nur des organischen Filmbildners in einer wässerigen Zubereitung ohne Zugabe weiterer Verbindungen im Bereich von 1 bis 12. Falls jedoch der pH-Wert aufgrund der Lagerung der Kunstharze bzw. der Gemische ab-

gefallen sein sollte, kann es hilfreich sein, den pH-Wert insbesondere der ansonsten einsatzbereiten Lösung/Dispersion z.B. durch Zugabe von Na-tronlage wieder in einen alkalischeren Bereich zu bringen.

- Der organische Filmbildner kann auch so zusammengesetzt sein, daß er
5 (nur) wasserlösliches Kunstharz oder/und Polymer enthält, insbesondere solches, das in Lösungen mit pH-Werten ≤ 5 stabil ist.

Der organische Filmbildner enthält vorzugsweise (nur) Kunstharz oder/und Polymer, das Carboxyl-Gruppen aufweist. Die Carboxyl-Gruppen lassen sich u.a. durch Ammoniak, Amine - insbesondere Alkanolamine - oder/und Alkalimetallverbindungen neutralisieren und zu einer wässrigen Lösung mit einem gut wasserverdünnbaren Kunstharz umsetzen, das vorher unter Normalbedingungen nicht wasserlöslich ist. Zur Vernetzung der Carboxylgruppen-haltigen Kunstharze wird vorteilhafterweise Melamin-Formaldehyd zur chemischen Vernetzung zugegeben.
10

- 15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann es bevorzugt sein, daß die wässrige Zusammensetzung mindestens ein teilhydrolysiertes oder gänzlich hydrolysiertes Silan bzw. mindestens ein Siloxan enthält. Das bietet dann den Vorteil, daß Haftbrücken zwischen dem Substrat und dem getrockneten Schutzfilm sowie zu möglicherweise nachträglich aufgetragenen
20 Lackschichten oder/und Kunststoffbeschichtungen entstehen, wodurch auch eine verbesserte Lackhaftung erzielt wird. Ein weiterer Vorteil ist, daß geeignete Silane/Siloxane haftbrückenähnliche Vernetzungen innerhalb des getrockneten Schutzfilmes erzeugen, die die Festigkeit oder/und die Flexibilität des Beschichtungsverbundes sowie die Haftung zum Substrat wesentlich
25 verbessern, wodurch bei vielen Lacksystemen eine verbesserte Haftung erzielt wird. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann es bevorzugt sein, daß die wässrige Zusammensetzung mindestens ein teilhydrolysiertes oder gänzlich hydrolysiertes Silan enthält. Das bietet dann den Vorteil, daß bei vielen Lacksystemen eine verbesserte Haftung erzielt wird. Das Silan kann

ein Acyloxysilan, ein Alkylsilan, ein Alkyltrialkoxy silan, ein Aminosilan, ein Aminoalkylsilan, ein Aminopropyltrialkoxy silan, ein Bis-Silyl-Silan, ein Epoxy-silan, ein Fluoroalkylsilan, ein Glycidoxysilan wie z.B. ein Glycidoxyalkyltrialkoxy silan, ein Isocyanato-Silan, ein Mercapto-Silan, ein (Meth)acrylato-Silan,

5 ein Mono-Silyl-Silan, ein Multi-Silyl-Silan, ein Bis-(trialkoxy silyl-propyl)amin, ein Bis-(trialkoxy silyl)ethan, ein Schwefel enthaltendes Silan, ein Bis-(trialkoxy silyl)propyltetrasulphan, ein Ureidosilan wie z.B. ein (Ureidopropyl-trialkoxy)silan oder/und ein Vinylsilan, insbesondere ein Vinyltrialkoxy silan oder/und ein Vinyltriacetoxysilan, sein. Es kann z.B. mindestens ein Silan im

10 Gemisch mit einem Gehalt an mindestens einem Alkohol wie Äthanol, Methanol oder/und Propanol von bis zu 8 Gew.-% bezogen auf den Silan-Gehalt sein, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 0,5 Gew.-%, ggf. mit einem Ge-halt an anorganischen Partikeln, insbesondere in einem Gemisch aus min-destens einem Amino-Silan wie z.B. Bis-Amino-Silan mit mindestens einem

15 Alkoxy-Silan wie z.B. Trialkoxy-Silyl-Propyl-Tetrasulfan oder ein Vinylsilan und ein Bis-Silyl-Aminosilan oder ein Bis-Silyl-Polyschwefelsilan und/oder ein Bis-Silyl-Aminosilan oder ein Aminosilan und ein Multi-Silyl-funktionelles Si-lan. Die wässrige Zusammensetzung kann dann auch alternativ oder er-gänzend mindestens ein den o.g. Silanen entsprechendes Siloxan enthalten.

20 Bevorzugt sind solche Silane/Siloxane, die eine Kettenlänge im Bereich von 2 bis 5 C-Atomen aufweisen und eine funktionelle Gruppe aufweisen, die zur Reaktion mit Polymeren geeignet ist. Ein Zusatz von mindestens einem Silan oder/und Siloxan kann dazu günstig sein, Haftbrücken auszubilden oder die

25 Vernetzung zu fördern.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinverteiltes Pulver, eine Dispersion oder eine Suspension zugesetzt, wie z.B. ein Carbonat, ein Oxid, ein Silicat oder ein Sulfat, insbe sondere kolloidale oder/und amorphe Partikel. Als anorganische Verbindung

30 in Partikelform sind Partikel auf Basis von mindestens einer Verbindung des Aluminiums, Bariums, Cers, Kalziums, Lanthans, Siliciums, Titans, Yttriums,

- Zinks oder/und Zirkoniums besonders bevorzugt, insbesondere Partikel auf Basis von Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Cerdioxid, Siliciumdioxid, Silicat, Titanoxid, Yttriumoxid, Zinkoxid oder/und Zirkonoxid. Vorzugsweise werden als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 6 nm bis 200 nm verwendet, besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 150 nm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 8 bis 90 nm, noch stärker bevorzugt im Bereich von 8 bis 60 nm, vor allem bevorzugt im Bereich von 10 bis 25 nm. Diese Partikel können auch in Form von Gel oder Sol vorliegen. Die Partikel können z.B. alkalisch stabilisiert sein, um eine bessere Dispergierung zu erzielen. Ein Zusatz von Bor zur Dispergierung der anorganischen Verbindung in Partikelform war nicht erforderlich und ist auch bei den Beispielen nicht verwendet worden. Es ist bevorzugt, daß größere Partikel eine eher plättchenförmige oder längliche Kornform aufweisen.
- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auch mindestens ein organisches Lösemittel zugesetzt werden. Als organisches Lösemittel für die organischen Polymere kann mindestens ein wassermischbarer oder/und wasserlöslicher Alkohol, ein Glykolether bzw. N-Methylpyrrolidon oder/und Wasser verwendet werden, im Falle der Verwendung eines Lösemittelgemisches insbesondere eine Mischung aus mindestens einem langkettigen Alkohol, wie z.B. Propylenglykol, ein Esteralkohol, ein Glykolether oder/und Butandiol mit Wasser. Vorzugsweise wird jedoch in vielen Fällen nur Wasser ohne jegliches organisches Lösemittel zugegeben. Der Gehalt an organischem Lösemittel beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,25 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 3 Gew.-%. Für die Bandherstellung ist es bevorzugt, eher nur Wasser und keine organischen Lösemittel einzusetzen, evtl. außer geringen Mengen an Alkohol.
- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann als Gleitmittel, das auch als Umformmittel dienen kann, mindestens ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, Polyethylen und Polypropylene zugesetzt werden,

insbesondere ein oxidiertes Wachs. Es ist besonders vorteilhaft, das Wachs als wässrige bzw. als kationisch, anionisch oder/und sterisch stabilisierte Dispersion einzusetzen, weil es dann in der wässrigen Zusammensetzung leicht homogen verteilt gehalten werden kann. Der Schmelzpunkt des als

5 Gleitmittel eingesetzten Wachses liegt bevorzugt im Bereich von 40 bis 165 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 160 °C, insbesondere im Bereich von 120 bis 150 °C. Besonders vorteilhaft ist es, zusätzlich zu einem Gleitmittel mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 120 bis 165 °C ein Gleitmittel mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 bis 95 °C oder mit einer

10 Glasübergangstemperatur im Bereich von - 20 bis + 60 °C zuzusetzen, insbesondere in Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-%, des Gesamtfeststoffgehalts. Letzteres kann auch allein vorteilhaft eingesetzt werden. Vorzugsweise ist das mindestens eine Gleitmittel, das auch gleichzeitig ein Umformmittel sein kann, in einem Gehalt im Bereich

15 von 0,1 bis 25 g/L und besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 1 bis 15 g/L in der wässrigen Zusammensetzung enthalten. Ein Wachsgehalt ist jedoch nur vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäße Beschichtung eine Behandlungsschicht ist, da der Wachsgehalt in einer Vorbehandlungsschicht bei der Lackierung nachteilig sein kann. Es kann ein Gleit- oder/und Um-

20 formmittel zugesetzt werden zur Verringerung des Reibungskoeffizienten der Beschichtung, insbesondere beim Umformen. Hierzu empfehlen sich u.a. Paraffin, Polyethylen bzw. oxidiertes Polyethylen.

Die Säuregruppen des Kunstharzes oder/und des Polymers können mit Ammonik, mit Aminen - insbesondere Alkanolaminen - wie z.B. Morphin,

25 Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder Triethanolamin oder/und mit Alkalimetallverbindungen wie z.B. Natriumhydroxid neutralisiert sein.

Die erfindungsgemäße Lösung bzw. Dispersion zum Beschichten kann mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor, insbesondere auf Basis von Amin(en), enthalten. Dieser Inhibitor kann mindestens ein Alkanolamin, vorzugsweise ein langkettiges Alkanolamin, mindestens ein leitfähiges Polymer

z.B. auf Basis von Polyanilin oder/und mindestens ein Thiol sein. Er ist vorzugsweise bei Raumtemperatur nicht leichtflüchtig. Ferner kann es vorteilhaft sein, wenn er in Wasser gut löslich oder/und in Wasser gut dispergierbar ist, insbesondere mit mehr als 20 g/L. Besonders bevorzugt sind u.a. Alkylaminoethanole wie Dimethylaminoethanol bzw. Komplexe auf Basis eines TPA-Amin wie N-Ethylmorpholin-Komplex mit 4-Methyl- γ -oxobenzinbutansäure. Dieser Korrosionsinhibitor kann zugesetzt werden, um eine stärkere Korrosionsinhibition zu bewirken oder noch weiter zu verstärken. Er ist besonders vorteilhaft, wenn unverzinkte Stahloberflächen, insbesondere kaltgewalzter Stahl (CRS), beschichtet werden sollen. Er ist vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 50 g/L und besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 1 bis 20 g/L in der wässrigen Zusammensetzung enthalten bzw. vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 2 Gew.-Teilen, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1,2 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser.

Das Verhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an Gleitmittel in der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) kann in weiten Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\geq 2 : 1$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis in einem Bereich von 3 : 1 bis 50 : 1, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 : 1 bis 20 : 1.

Das Verhältnis der Gehalte an organischem Filmbildner zu Gehalten an mindestens einem Korrosionsinhibitor in der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) kann in weiteren Bereichen schwanken; insbesondere kann es bei $\leq 500 : 1$ liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis in einem Bereich von 5 : 1 bis 400 : 1, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 : 1 bis 100 : 1.

Die erfindungsgemäße wässrige Zusammensetzung ist vorzugsweise frei von Zusätzen an freiem Fluorid, an Komplexfluorid wie z.B. Hexafluorotitan-

säure oder Hexafluorozirkonsäure oder/und an anderweitig gebundenem Fluorid.

- Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten u.a. mindestens ein Mischpolymerisat z.B. auf Basis von Acryl-Polyester-
- 5 Polyurethan, Styrol oder/und Ethylen-Acryl als Filmbildner, mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform insbesondere auf Basis von Aluminiumoxid, Aluminiumphosphid, Eisenoxid, Eisenphosphid, Glimmer, Lanthanidoxid(en) z.B. auf Basis Ceroxid, Molybdänsulfid, Graphit, Ruß, Silicat, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid, Zinkoxid oder/und Zirkoniumoxid,
- 10 mindestens ein Vernetzungsmittel, mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor und ggf. weitere Zusätze wie u.a. mindestens ein Silan/Polysiloxan. Die Partikel mit einer höheren oder hohen elektrischen Leitfähigkeit können für die Anwendung zum Schweißen auch so ausgewählt werden, daß sie eine solche mittlere Partikelgröße aufweisen, daß sie ggf.
- 15 aus der erfindungsgemäßen Schicht etwas stärker herausragen.

Die erfindungsgemäße Lösung bzw. Dispersion zum Beschichten kann mindestens ein Vernetzungsmittel insbesondere auf Basis einer basischen Verbindung enthalten, um die Resistenz gegen angreifende Medien wie Chemikalien und Witterungseinflüsse sowie gegen mechanische Beanspruchungen

20 zu bewirken und um die Farbstabilität insbesondere bei Aluminium und Aluminium-haltigen Oberflächen bei hoher Luftfeuchtigkeit bzw. Feuchtraumbeanspruchung zu sichern und das Darkening zu vermeiden. Vorteilhaft sind vor allem Vernetzungsmittel auf Basis von Titan, Hafnium oder/und Zirkonium bzw. solche auf Basis von Carbonat oder Ammoniumcarbonat, vor allem

25 auf Basis von Titan oder/und Zirkonium. Es ist vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 30 g/L und besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 1 bis 10 g/L in der wässerigen Zusammensetzung enthalten bzw. vorzugsweise in einem Gehalt im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-Teilen, ganz besonders

bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,6 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser.

- Außerdem ist es vorteilhaft, mindestens ein Netzmittel zuzusetzen, um den Naßfilm gleichmäßig in der flächigen Ausbreitung und in der Schichtdicke
- 5 sowie dicht und ohne Fehlstellen aufbringen zu können. Grundsätzlich sind viele Netzmittel hierfür geeignet, vorzugsweise Acrylate, Silane, Polysiloxane, langkettige Alkohole, die die Oberflächenspannung der wässrigen Zusammensetzung herabsetzen. In vielen Fällen wird der Zusatz eines Entschäumers notwendig sein. Zur besseren Verfilmung der polymeren Partikel
- 10 der wässrigen Zusammensetzung während der Trocknung kann, insbesondere als temporärer Weichmacher der Polymerpartikel, ein langkettiger Alcohol, vorzugsweise ein Butandiol, insbesondere auf Basis von Triäthylenglykol oder Tripropylenglykol, dienen. Grundsätzlich sind die hierbei zusetzbaren und hilfreichen Additive dem Fachmann bekannt.
- 15 Die wässrige Zusammensetzung kann gegebenenfalls jeweils mindestens ein Biozid, einen Entschäumer, ein Netzmittel oder/und mindestens einen weiteren Zusatz wie er für Lacke oder lackähnliche Zusammensetzungen typisch ist, enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die wässrige Zusammensetzung durch Aufwalzen, Fluten, Aufrakeln, Spritzen, Sprühen, Streichen oder Tauchen, auch Tauchen bei erhöhter Temperatur der wässrigen Zusammensetzung, und ggf. durch nachfolgendes Abquetschen z.B. mit einer Rolle aufgetragen werden.

Die wässrige Zusammensetzung kann einen pH-Wert im Bereich von 0,5

25 bis 12, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 6 bzw. 7 bis 9, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 4 bzw. 6 bis 10,5 aufweisen, je nachdem, ob im sauren oder eher basischen Bereich gearbeitet wird.

Die wässrige Zusammensetzung kann insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 50 °C auf die metallische Oberfläche aufgebracht werden, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 40 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 18 bis 25 °C, bzw. bei 30 bis 95 °C.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die metallische Oberfläche bei der Applikation der Beschichtung auf Temperaturen im Bereich von 5 bis 120 °C, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 60 °C, ganz bevorzugt von 18 bis 25 °C gehalten werden, bzw. bei 50 bis 120 °C.

Das Endtrocknen kann bei derartigen Filmen viele Tage andauern, während 10 die wesentliche Trocknung bereits in wenigen Sekunden vollzogen werden kann. Das Aushärten kann dabei u.U. über mehrere Wochen dauern, bis der Endtrocknungs- und Aushärtungszustand erreicht ist, wobei eine Verfilmung oder/und eine Vernetzung auftreten kann. Bei Bedarf kann der Aushärtungszustand zusätzlich durch Beschleunigung der Vernetzung durch Bestrahlung 15 z.B. mit UV-Strahlung oder durch Erwärmen beschleunigt bzw. verstärkt werden oder/und auch durch Zusatz von und Reaktion mit z.B. freie NCO-Gruppen-haltigen Verbindungen mit den Carboxylgruppen der Carboxylgruppen-haltigen Polymere.

Weiterhin kann die beschichtete metallische Oberfläche bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 400 °C, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 120 °C bzw. im Bereich von 140 bis 350 °C, ganz besonders bevorzugt bei 60 bis 100 °C bzw. bei 160 bis 300 °C PMT (peak-metal-temperature) getrocknet werden - je nach chemischer Zusammensetzung der organischen Filmbildner. Die notwendige Verweilzeit beim Trocknen ist im wesentlichen umgekehrt proportional zur Trockentemperatur: Z.B. bei bandförmigem Material 1 bis 3 s bei 100 °C bzw. 1 bis 20 s bei 250 °C je nach der chemischen Zusammensetzung der Kunsthärze bzw. Polymere oder 30 min bei 20 °C, während Polyesterharze mit freien Carboxylgruppen in Kombination mit Melamin-Formaldehydharzen nicht bei Temperaturen unter 120 °C getrocknet werden 25 können. Andererseits müssen beschichtete Formteile u.a. je nach Wanddik- 30

ke deutlich länger getrocknet werden. Zum Trocknen eignen sich insbesondere Trockeneinrichtungen auf Basis von Umluft, Induktion, Infrarot oder/und Mikrowellen.

Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Beschichtung liegt bevorzugt im 5 Bereich von 0,1 bis 6 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 5 µm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 4 µm, insbesondere im Bereich von 0,7 bis 2 µm.

Vorzugsweise liegen die Flächenanteile der enthafteten Fläche bei dem T-Bend-Test an mit Coil Coating-Lack beschichteten Formteilen (Blechen) bei 10 bis zu 8 %, besonders bevorzugt bei bis zu 5 %, ganz besonders bevorzugt bei bis zu 2 %, wobei jedoch die besten Werte bei näherungsweise 0 % liegen, so daß dann üblicherweise nur Risse auftreten. Hierfür kann vorzugsweise ein Coil-Coating-Lack auf Basis von Silicon-Polyester eingesetzt werden, insbesondere für vergleichende Tests in für beschichtete Coils typischen Prüfungen. Die Rißfreiheit bzw. die Größe der Risse ist hierbei jedoch 15 auch wesentlich von der Beschaffenheit des eingesetzten Lackes abhängig.

Bei der Beschichtung von Bändern können die beschichteten Bänder zu einem Coil (Bandspule) aufgewickelt werden, ggf. nach einer Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 70 °C.

20 Auf den teilweise oder gänzlich getrockneten bzw. ausgehärteten Film kann jeweils mindestens eine Beschichtung aus Lack, Polymer, Lackfarbe, funktionelle Kunststoffbeschichtungen, Klebstoff oder/und Klebstoffträger wie z.B. eine Selbstklebefolie aufgebracht werden, insbesondere ein Naßlack, ein Pulverlack, eine Kunststoffbeschichtung, ein Klebstoff u.a. zur Folienbeschichtung.
25

Die erfindungsgemäß mit der wässerigen Zusammensetzung beschichteten Metallteile, insbesondere Bänder oder Bandabschnitte, können umgeformt, lackiert, mit Polymeren wie z.B. PVC beschichtet, bedruckt, beklebt, heißge-

lötet, geschweißt oder/und durch Clinchen oder andere Fügetechniken miteinander oder mit anderen Elementen verbunden werden. Diese Verfahren sind für die Beschichtung von metallischem Band für Architekturanwendungen grundsätzlich bekannt. In der Regel wird zuerst lackiert oder anderweitig beschichtet und danach umgeformt. Wenn die erfindungsgemäße Beschichtung lackiert oder mit Kunststoff beschichtet ist können Löt- bzw. Schweißverbindungen nicht hergestellt werden, ohne daß die Beschichtungen wenigstens lokal entfernt werden.

- Die Aufgabe wird ferner gelöst mit einer wässrigen Zusammensetzung zur Vorbehandlung einer metallischen Oberfläche vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung jener Oberfläche, die sich dadurch auszeichnet, daß die Zusammensetzung neben Wasser
- a) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes Polymer mit einer Säurezahl im Bereich von 5 bis 200 enthält,
 - b) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µm Durchmesser,
 - c) mindestens ein Gleitmittel oder/und mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor,
 - d) ggf. mindestens ein organisches Lösemittel,
 - e) ggf. mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan,
 - f) ggf. mindestens ein Vernetzungsmittel insbesondere auf Basis einer basischen Verbindung und
 - g) ggf. mindestens eine Chrom(VI)-Verbindung enthält.

Das mit der wässerigen Zusammensetzung erfindungsgemäß beschichtete Teil mit einer metallischen Oberfläche kann ein Draht, eine Drahtwicklung, ein Drahtgeflecht, ein Stahlband, ein Blech, eine Verkleidung, eine Abschirmung, eine Karosserie oder ein Teil einer Karosserie, ein Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobil oder Flugkörpers, eine Abdeckung, ein Gehäuse, eine Lampe, eine Leuchte, ein Ampelement, ein Möbelstück oder Möbelement, ein Element eines Haushaltsgeräts, ein Gestell, ein Profil, ein Formteil komplizierter Geometrie, ein Leitplanken-, Heizkörper- oder Zunelement, eine Stoßstange, ein Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, ein Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder ein Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine Alternative zu den genannten Chromat-reichen sowie Säure-freien bzw. Säure-haltigen Verfahren dar, insbesondere im Bereich der Oberflächenvorbehandlung von Metallband vor der Lackierung, und liefert im Vergleich zu ihnen ähnlich gute Ergebnisse hinsichtlich Korrosionsschutz und Lackhaftung. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können weitgehend oder gänzlich frei sein nicht nur von Chrom(VI)-Verbindungen, sondern auch von Chrom(III)-Verbindungen, ohne dadurch an Qualität zu verlieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann jedoch auch vorteilhaft mit einem Gehalt an mindestens einer chromhaltigen Verbindung eingesetzt werden, wenn der Korrosionsschutz in großer Breite und mit hoher Sicherheit erhalten bleiben soll, besonders an Beschädigungen der Schutzschicht, die durch mechanische Beanspruchungen während Transport, Lagerung und Montage der mit der erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeit auf der Substrat-oberfläche behandelten Substrate verursacht werden können. Dann können beispielsweise Natriumbichromat, Kaliumbichromat oder/und Ammoniumbichromat zugesetzt werden. Der Gehalt an Chrom(VI)-Verbindungen beträgt dann vorzugsweise 0,01 bis 100 g/l, besonders bevorzugt, 0,1 bis 30 g/l.

Darüberhinaus ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung der in herkömmlicher Weise gereinigten Metallocberfläche ohne eine darauf folgende Nachbehandlung wie dem Spülen mit Wasser oder einer geeigneten Nachspülösung einzusetzen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für die Applikation der Behandlungslösung mittels Abquetschwalzen bzw. mittels eines sog. Rollcoaters geeignet, wobei die Behandlungslösung unmittelbar nach der Applikation ohne weitere, zwischengeschaltete Verfahrensschritte eingetrocknet werden kann (Dry In Place-Technologie). Dadurch wird das Verfahren z.B. gegenüber herkömmlichen Spritz- bzw. Tauchverfahren, insbesondere solchen mit anschließenden Spülgängen wie z.B. einer Chromatierung oder Zinkphosphatierung, erheblich vereinfacht, und es fallen nur geringste Mengen an Spülwasser zur Anlagenreinigung nach dem Arbeitsende an, weil kein Spülprozeß nach der Applikation notwendig ist, was auch gegenüber den bereits etablierten, im Spritzverfahren mit Nachspülösungen arbeitenden chromfreien Verfahren einen Vorteil darstellt. Diese Spülwässer können einem neuen Ansatz der Badlösung wieder zugesetzt werden.

Dabei ist es gut möglich, die erfindungsgemäße polymere, ggf. chromatfreie, Beschichtung ohne vorhergehenden Auftrag einer zusätzlichen Vorbehandlungsschicht einzusetzen, so daß ein hervorragender dauerhafter Schutz der metallischen Oberflächen und insbesondere auf AlSi-, ZnAl- wie Galfan®, AlZn- wie Galvalume®, ZnFe-, ZnNi- wie Galvanneal® und anderen Zn-Legierungen als metallische Beschichtungen bzw. Al- und Zn-Beschichtungen möglich ist, der durch Auftrag einer Polymer-haltigen Beschichtung erzielt werden kann. Darüber hinaus hat sich die erfindungsgemäße Beschichtung auch bei stärker korrosionsanfälligen metallischen Oberflächen wie solchen aus Eisen- und Stahl-Legierungen, insbesondere bei kaltgewalztem Stahl, gut bewährt, wobei es dann vorteilhaft ist, mindestens einen Korrosionsinhibitor der wässrigen Zusammensetzung zuzusetzen. Hierdurch kann die Flash-Rust-Bildung während der Trocknung der Behandlungsflüssigkeit auf kaltgewalztem Stahl (CRS) unterbunden werden.

Somit ist ein kostengünstiger und umweltfreundlicher Korrosionsschutz erzielbar, der auch nicht einer kostspieligen UV-Aushärtung bedarf, sondern allein mit der Trocknung und Verfilmung bzw. mit der "gewöhnlichen chemischen" Aushärtung, die oft als "thermische Vernetzung" bezeichnet wird,

5 ausreichend aushärtbar ist. In manchen Fällen kann es jedoch von Interesse sein, in einem bestimmten Prozeßschritt schnell eine härtere Beschichtung zu erhalten. Dann kann es vorteilhaft sein, daß mindestens ein Photoinitiator zugesetzt und mindestens eine UV-härtbare Polymerkomponente ausgewählt wird, um eine teilweise Vernetzung auf der Basis von aktinischer

10 Strahlung, insbesondere von UV-Strahlung, zu erzielen. Dann kann die erfindungsgemäße Beschichtung teilweise durch aktinische Strahlung und teilweise durch Trocknen und Verfilmen bzw. durch thermische Vernetzung zur Aushärtung gebracht werden. Das kann insbesondere beim Applizieren auf schnell laufenden Bandanlagen bzw. für die erste Vernetzung (= Aushärtung) von Bedeutung sein. Der Anteil der sog. UV-Vernetzung kann dabei

15 0 bis 50 % der gesamten möglichen Aushärtung betragen, vorzugsweise 10 bis 40 %.

Die erfindungsgemäße polymere und weitgehend oder gänzlich chromatfreie Beschichtung hat weiterhin den Vorteil, daß sie - insbesondere bei einer

20 Schichtdicke im Bereich von 0,5 bis 3 µm - transparent und hell ist, so daß durch die Beschichtung hindurch der metallische Charakter und die typische Struktur z.B. einer verzinkten bzw. einer Galvalume®-Oberfläche genau und unverändert oder nahezu unverändert erkennbar bleibt. Außerdem sind derartig dünne Beschichtungen noch problemlos schweißbar.

25 Die erfindungsgemäße polymere Beschichtung ist darüber hinaus sehr gut verformbar, da sie so eingestellt werden kann, daß sie sich nach dem Beschichten, Trocknen und Aushärten sowie ggf. auch auf Dauer in einem relativ plastischen und nicht in einem harten, spröden Zustand befindet.

Die erfindungsgemäße Polymer-haltige Beschichtung lässt sich mit den meisten Lacken bzw. Kunststoffen gut überlackieren. Die erfindungsgemäße Polymer-haltige Beschichtung kann nachlackiert werden oder mit Kunststoff wie PVC beschichtet werden durch Auftragsverfahren wie z.B. Pulverlackieren, Naßlackieren, Fluten, Rollen, Streichen oder Tauchen. Meistens weisen die dadurch erzeugten ausgehärteten Beschichtungen, die auf die erfindungsgemäße Polymer-haltige Beschichtung aufgetragen werden, wobei oft auch zwei oder drei Lack- oder Kunststoffschichten aufgebracht werden können, eine Gesamtschichtdicke im Bereich von 5 bis zu 1500 µm auf.

- 5 10 Die erfindungsgemäße polymere Beschichtung ist auch z.B. mit Polyurethan-Isolierschaum problemlos hinterschäubar für die Herstellung von 2-Blech-Sandwichelementen oder mit den üblichen Konstruktionsklebstoffen, wie sie z.B. im Fahrzeugbau eingesetzt werden, gut verklebbar.

15 Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können vor allem als Primerschichten eingesetzt werden. Sie eignen sich hervorragend ohne, aber auch mit mindestens einer vorher aufgebrachten Vorbehandlungsschicht. Diese Vorbehandlungsschicht kann dann u.a. eine Beschichtung auf Basis von Phosphat, insbesondere ZnMnNi-Phosphat, oder auf Basis von Phosphonat, Silan oder/und einem Gemisch auf Basis von Fluoridkomplex, Korrosionsinhibitoren, Phosphat, Polymer oder/und fein verteilten Partikeln sein.

Mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen werden Vorbehandlungsschichten bzw. Primerschichten erzielt, die zusammen mit dem nachfolgend aufgebrachten Lack ein Beschichtungssystem ergaben, das den besten chromhaltigen Beschichtungssystemen gleichwertig ist.

- 25 Die erfindungsgemäßen Beschichtungen sind sehr preiswert, umweltfreundlich und gut großtechnisch einsetzbar.

Es war überraschend, daß mit einer erfindungsgemäßen Kunstharzbeschichtung trotz einer Schichtdicke von nur ca. 0,5 bis 1,5 µm ein außeror-

dentlich hochwertiger chromfreier Film hergestellt werden konnte, der die Substratoberflächen nicht verfärbt und einen außerordentlich guten Korrosionsschutz ergibt. Weiterhin war es überraschend, daß allein der Zusatz feinteiliger Partikel eine signifikante Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit ergab. Erstaunlicherweise hat das basische Vernetzungsmittel - insbesondere zusammen mit einem organischen Korrosionsinhibitor - den Korrosionsschutz noch einmal deutlich verbessert.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den bisher beschriebenen oder/und praktizierten Verfahren weiterhin den Vorteil, daß es auf Aluminium-reichen bzw. auf einem mit einer Aluminium-haltigen Legierung beschichteten Substrat - insbesondere bei einem Substrat aus Stahl - keine Dunkelfärbung der Substratoberfläche und auch keine milchig-weiße Mattierung der Substratoberfläche verursacht und somit zur dekorativen Gestaltung von Gebäuden oder/und Gebäudeteilen ohne zusätzliche farbgebende Lackierung einsetzbar ist. Die Ästhetik der Metaloberfläche bleibt unverändert.

Beispiele:

Die im folgenden beschriebenen Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern. Die angegebenen Konzentrationen und Zusammensetzungen beziehen sich auf die Behandlungslösung selbst und nicht auf ggf. verwendete Ansatzlösungen höherer Konzentration. Alle Konzentrationsangaben sind als Festkörperanteile zu verstehen, d.h., die Konzentrationen beziehen sich auf die Gewichtsanteile der wirksamen Komponenten unabhängig davon, ob die eingesetzten Rohstoffe in verdünnter Form z.B. als wässrige Lösungen vorlagen. Zusätzlich zu den im folgenden aufgeführten Zusammensetzungen kann es in der kommerziellen Praxis erforderlich oder erwünscht sein, weitere Additive zuzusetzen oder die Mengen entsprechend anzupassen, beispielsweise entweder die Gesamtmenge an Zusätzen heraufzusetzen oder z.B. die Menge des Entschäumers oder/und des Verlaufmittels wie z.B. ein Polysiloxan heraufzusetzen.

Als Kunstarze wurde ein Styrolacrylat mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von 15 bis 25 °C und mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 120 bis 180 nm, ein Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat mit einem Blockpunkt im Bereich von 140 bis 180 °C und einer Glasübergangstemperatur im Bereich von 20 bis 60 °C, ein Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C, und mit einem Acryl-modifizierter Carboxyl-Gruppen-haltiger Polyester insbesondere mit einer Zahl an OH-Gruppen im Bereich von 80 bis 120 und mit einer Säurezahl im Bereich von 50 bis 90, berechnet auf das Festharz, sowie mit einer Abhärtung z.B. durch Zusatz von Hexamethoxymethylmelamin mit einer Säurezahl kleiner 5 eingesetzt. Das Styrol-Butadien-Copolymerisat weist eine Glasübergangstemperatur im Bereich von - 20 bis + 20 °C auf und eine Säurezahl im Bereich von 5 bis 30; aufgrund des Gehalts an Carboxylgruppen ist dieses Copolymerisat z.B. mit Melaminharzen oder mit Isocyanat-haltigen Polymeren zusätzlich vernetzbar. Das Mischpolymerisat auf der Basis von Epoxid-Acrylat hat eine Säurezahl im Bereich von 10 bis 18 und eine Glasübergangstemperatur zwischen 25 und 40 °C. Dieses Mischpolymerisat für die Beschichtung insbesondere von Stahl gibt dem erfindungsgemäß Überzug eine höhere chemische Beständigkeit, insbesondere im basischen Bereich, und verbessert die Hafteigenschaften zum metallischen Untergrund.

Die pyrogene Kieselsäure weist einen BET-Wert im Bereich von 90 bis 130 m²/g auf, das kolloidale Siliciumdioxid eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm. Das Melamin-Formaldehyd diente als Vernetzungspartner für das carboxylgruppenhaltige Polyesterharz. Das oxidierte Polyethylen diente als Gleit- und Umformmittel (Wachs) und wies einen Schmelzpunkt im Bereich von 125 bis 165 °C auf. Das eingesetzte Polysiloxan war ein polyethermodifiziertes Dimethylpolysiloxan und diente als Benetzungs- und Verlaufsmittel des Naßfilms während der Applikation. Der Entschäumer war ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen, hydrophober Kieselsäure, oxalierten Verbindungen und nichtionogenen Emulgatoren. Als langkettiger Alkohol wurde ein Tripropylenglykol-mono-n-Butylether zur Filmbildung verwendet.

A) Behandlung bzw. Vorbehandlung von Galvalume®-Stahlblechen:**Erfnungsgemäßes Beispiel 1:**

- Stahlbleche, die aus handelsüblichem kaltgewalzten und anschließend legierungsverzinktem Stahlband z. B. mit 55 % AlZn (Galvalume®) erhalten wurden, die zum Zwecke des Schutzes bei der Lagerung beölt waren, wurden zunächst in einem alkalischen Spritzreiniger entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend mit der erfundungsgemäß wässrigen Zusammensetzung behandelt. Dabei wurde eine definierte Menge der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) mit Hilfe eines Rollcoaters so aufgetragen, daß sich eine Naßfilmdicke von ca. 10 ml/m² ergab. Anschließend wurde der Naßfilm bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 100 °C PMT aufgetrocknet, verfilmt und ausgehärtet. Die Badlösung bestand aus:
- 15 100 Gew. Tl. Wasser,
 6,40 Gew. Tl. Styrolacrylat,
 2,50 Gew. Tl. pyrogener Kieselsäure,
 0,50 Gew. Tl. oxidiertem Polyethylen,
 0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
20 0,10 Gew. Tl. Entschäumer und
 0,40 Gew. Tl. langkettigem Alkohol.

Die Bestandteile wurden in der angegebenen Reihenfolge gemischt, und der pH-Wert der Lösung wurde anschließend mit einer Ammoniaklösung auf 8,2 eingestellt. Die Lösung wurde nach dem Auftrag in einem Umluftofen bei ca. 90 °C PMT (peak-metal-temperature) getrocknet. Die in dieser Weise behandelten Stahlbleche wurden danach auf ihren Korrosionsschutz und ihre mechanischen Eigenschaften geprüft.

30 Erfnungsgemäßes Beispiel 2:

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden wässrigen Zusammensetzung behandelt, getrocknet und geprüft:

5

- 100 Gew. Tl. Wasser
6,40 Gew. Tl. Styrolacrylat
2,50 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm
10 0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan
0,10 Gew. Tl. Entschäumer
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol.

15 Erfindungsgemäßes Beispiel 3:

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Zusammensetzung behandelt, getrocknet und geprüft:

- 20 100 Gew. Tl. Wasser,
6,40 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
2,50 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
25 0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer und
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol.

Erfindungsgemäßes Beispiel 4:

30

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Zusammensetzung behandelt, getrocknet und geprüft:

100 Gew. Tl. Wasser,
3,40 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
3,00 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
5 Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
2,50 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
10 0,10 Gew. Tl. Entschäumer und
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol.

Erfindungsgemäßes Beispiel 5:

15 Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit
der nachfolgenden Zusammensetzung behandelt, getrocknet und geprüft:

100 Gew. Tl. Wasser,
3,00 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
20 3,00 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
2,50 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,40 Gew. Tl. Kombination aus Silanen mit funktionellem
25 und nicht funktionellem Charakter, hydrolysiert,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer und
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol.

30

Erfindungsgemäßes Beispiel 6:

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Zusammensetzung behandelt, getrocknet und geprüft:

- 100 Gew. Tl. Wasser,
5 2,40 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
1,00 Gew. Tl. Styrolacrylat,
3,00 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
2,50 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
10 Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer und
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol.

15 Erfindungsgemäßes Beispiel 7:

- Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Zusammensetzung behandelt, getrocknet und geprüft:
20
100 Gew. Tl. Wasser,
3,70 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
1,00 Gew. Tl. Styrolacrylat,
3,00 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
25 Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
1,25 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
30 0,10 Gew. Tl. Entschäumer und
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol.

Erfnungsgemäßes Beispiel 8:

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Zusammensetzung behandelt, getrocknet und geprüft:

5

- 100 Gew. Tl. Wasser,
3,90 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
1,00 Gew. Tl. Styrolacrylat,
1,50 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
10 Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
2,50 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
15 0,10 Gew. Tl. Entschäumer und
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol.

Erfnungsgemäßes Beispiel 9:

20 Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Zusammensetzung behandelt, getrocknet und geprüft, jedoch anders als im Beispiel 1 bei 180 °C PMT getrocknet:

- 100 Gew. Tl. Wasser,
25 5,70 Gew. Tl. carboxylgruppenhaltiger Polyester,
0,60 Gew. Tl. Melamin-Formaldehyd,
1,00 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
1,60 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
30 Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan und

0,10 Gew. Tl. Entschäumer und
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol.

Erfindungsgemäßes Beispiel 10:

5

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

10 100 Gew. Tl. Wasser,
2,70 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
2,00 Gew. Tl. Styrolacrylat,
2,70 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem

15 1,50 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
 0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
 0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
 0,10 Gew. Tl. Entschäumer und
20 0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol.

Erfindungsgemäßes Beispiel 11:

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

100 Gew. Tl. Wasser,
2,60 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
30 1,80 Gew. Tl. Styrolacrylat,
2,60 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,

1,40 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
5 0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol,
0,40 Gew. Tl. Ammonium-Zirkonium-Carbonat und
0,10 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.

10

Erfindungsgemäßes Beispiel 12:

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit
der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und ge-
prüft:
15

100 Gew. Tl. Wasser,
4,40 Gew. Tl. Styrolacrylat,
2,60 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
20 Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
1,40 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
25 0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol,
0,40 Gew. Tl. Ammonium-Zirkonium-Carbonat und
0,10 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.

30

Erfindungsgemäßes Beispiel 13:

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

- 5 100 Gew. Tl. Wasser,
4,40 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
2,60 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
10 1,40 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol,
15 0,40 Gew. Tl. Ammonium-Zirkonium-Carbonat und
0,10 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.

Vergleichsbeispiel 14:

- 20 Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

25 100 Gew. Tl. Wasser,
3,09 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
2,22 Gew. Tl. Styrolacrylat,
3,09 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
30 0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,

0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol,
0,40 Gew. Tl. Ammonium-Zirkonium-Carbonat und
0,10 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.

5

Hierbei wurde keine anorganische Verbindung in Partikelform zugesetzt.

Erfindungsgemäßes Beispiel 15:

- 10 Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

100 Gew. Tl. Wasser,
15 2,80 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
2,00 Gew. Tl. Styrolacrylat,
2,80 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
0,80 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
20 Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol,
25 0,40 Gew. Tl. Ammonium-Zirkonium-Carbonat und
0,10 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.

Erfindungsgemäßes Beispiel 16:

30

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

- 5 100 Gew. Tl. Wasser,
 2,56 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
 1,82 Gew. Tl. Styrolacrylat,
 2,56 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
 Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
10 1,46 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
 Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
 0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
 0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
 0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
15 0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol,
 0,40 Gew. Tl. Ammonium-Zirkonium-Carbonat und
 0,10 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
 TPA-Amin-Komplex.
- 20 Erfindungsgemäßes Beispiel 17:

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

- 25 100 Gew. Tl. Wasser,
 2,35 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
 1,68 Gew. Tl. Styrolacrylat,
 2,35 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
 Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
30 2,02 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
 Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,

0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol,
5 0,40 Gew. Tl. Ammonium-Zirkonium-Carbonat und
0,10 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.

Erfindungsgemäßes Beispiel 18:

- 10 Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:
- 15 100 Gew. Tl. Wasser,
2,18 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
1,56 Gew. Tl. Styrolacrylat,
2,18 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
- 20 2,48 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
- 25 0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol,
0,40 Gew. Tl. Ammonium-Zirkonium-Carbonat und
0,10 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.
- 30 Erfindungsgemäßes Beispiel 19:

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

- 5 100 Gew. Tl. Wasser,
 2,60 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
 1,70 Gew. Tl. Styrolacrylat,
 2,60 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
 Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
10 1,40 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
 Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
 0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
 0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
 0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
15 0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol,
 0,40 Gew. Tl. Ammonium-Zirkonium-Carbonat,
 0,10 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
 TPA-Amin-Komplex und
 0,10 Gew. Tl. Ammoniumbichromat.

20

Erfindungsgemäßes Beispiel 20:

- Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

- 25 100 Gew. Tl. Wasser,
 2,53 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
 1,70 Gew. Tl. Styrolacrylat,
30 2,53 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
 Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
 1,40 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen

Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,

0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,

0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,

0,10 Gew. Tl. Entschäumer,

5 0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol,

0,40 Gew. Tl. Ammonium-Zirkonium-Carbonat,

0,10 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex und

0,24 Gew. Tl. Ammoniumbichromat.

10

Vergleichsbeispiel 1:

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit
der nachfolgenden Zusammensetzung behandelt, getrocknet und geprüft:

15

100 Gew. Tl. Wasser,

4,40 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,

4,50 Gew. Tl. Styrolacrylat,

0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,

20 0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,

0,10 Gew. Tl. Entschäumer und

0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol.

Vergleichsbeispiel 2:

25

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit
der nachfolgenden Zusammensetzung behandelt, getrocknet und geprüft:

100 Gew. Tl. Wasser,

30 4,28 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,

4,38 Gew. Tl. Styrolacrylat,

0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,

0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol und
0,24 Gew. Tl. Ammoniumbichromat.

5

Vergleichsbeispiel 3:

Legierungsverzinkte Stahlbleche wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit der nachfolgenden Zusammensetzung behandelt, getrocknet und geprüft:

10

- 100 Gew. Tl. Wasser,
2,74 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
1,89 Gew. Tl. Styrolacrylat,
2,74 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
15 Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
1,47 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,11 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,11 Gew. Tl. Entschäumer,
20 0,42 Gew. Tl. langkettiger Alkohol,
0,42 Gew. Tl. Ammonium-Zirkonium-Carbonat und
0,11 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.
25 Somit entspricht diese Zusammensetzung der von Beispiel 11, wenn von
dem fehlenden Gehalt an Wachs abgesehen wird.

Vergleichsbeispiel 4:

- 30 Auf Basis Galvalume® legierungsverzinkte Stahlbleche wurden ohne nach-
folgende Behandlung zum Vergleich mit den erfindungsgemäßen Beispielen
1 bis 20 eingesetzt.

Ergebnisse der Prüfungen an Galvalume®-Blechen:

Die Trockenschichtauflage der getrockneten, verfilmten, ausgehärteten und ggf. auch thermisch ausgehärteten Polymer-haltigen Beschichtungen ergab bei allen Versuchen - außer bei Vergleichsbeispiel 4 - jeweils Werte im Bereich von 900 bis 1100 mg/m². Die getrockneten Filme wiesen eine Schichtdicke im Bereich von 0,8 bis 1 µm auf. Alle erfindungsgemäßen Beschichtungen mit Ausnahme des Beispiels 1 waren durchsichtig, farblos und zeigten einen leichten Seidenglanz, so daß der optische Charakter der metallischen Oberfläche praktisch unverändert erkennbar blieb. Beim Beispiel 1 war die Beschichtung milchig-weiß mit einem stärkeren Mattierungseffekt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfungen

	Salzsprüh-test ASTM B117-73 Flächenkorrosion nach 480 h in %	Salzsprüh-test ASTM B117-73 Kanten-korrosion nach 480 h in mm	Schwitzwasser-Konstant-klima-Test DIN 50 017 KK Flächen-korrosion nach > 1680 h in %	Stapeltest Flächen-korrosion nach 28 Tagen in %	Stapeltest Kanten-korrosion nach 28 Tagen in mm
B 1	<50	30	20	100	vollständig korrodiert
B 2	40	30	20	100	vollständig korrodiert
B 3	40	30	20	100	vollständig korrodiert
B 4	20	20	0	50	vollständig korrodiert
B 5	20	20	0	40	20
B 6	20	20	0	40	20
B 7	20	20	0	40	20
B 8	15	20	0	30	20
B 9	5	30	0	0	5
B 10	20	20	0	30	5
B 11	0	12	0	0	2
B 12	0	12	0	0	2
B 13	0	12	0	0	2

VB 14	100	vollständig korrodiert	0	30	vollständig korrodiert
B 15	5	16	0	30	5
B 16	0	12	0	0	2
B 17	5	16	0	10	5
B 18	20	16	0	20	5
B 19	0	12	0	0	0
B 20	0	12	0	0	0
VB 1	90	30	20	100	vollständig korrodiert
VB 2	0	20	0	0	0
VB 3	0	12	0	0	2
VB 4	100	vollständig korrodiert	100	100	vollständig korrodiert

Bei Vergleichsbeispiel 14 und den erfindungsgemäßen Beispielen 15 bis 18 wurde der Gehalt an kolloidalem Siliciumdioxid von Null kontinuierlich gesteigert. Es zeigte sich bei den Korrosionstests, daß ein Gehalt von etwa 5 1,46 Gew. Teilen an kolloidalem Siliciumdioxid bei Beispiel 16 für diese Testserie den besten Korrosionsschutz ergab (Tabelle 1).

Mit der Zusammensetzung des Beispiels 16 wurden Galvalume®-Bleche mit einer Schichtdicke der getrockneten erfindungsgemäßen Beschichtung von 10 etwa 1 g/m² beschichtet und bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet. Diese Bleche wurden dann einem Salzsprühtest nach ASTM B 117-73 unterworfen (Tabelle 2).

Tabelle 2: Ergebnisse zu Beispiel 16 an bei unterschiedlicher Temperatur 15 getrockneten Galvalume®-Blechen

Trock- ken- tempe- ratur	Salzsprühtest ASTM B 117-73 Flächenkorro- sion nach 72 h in %	Salzsprühtest ASTM B 117-73 Flächenkorro- sion nach 240 h in %	Salzsprühtest ASTM B 117-73 Flächenkorro- sion nach 480 h in %	Salzsprühtest ASTM B 117-73 Flächenkorro- sion nach 720 h in %
-----------------------------------	---	--	--	--

20 °C	0,5	10	10	10
40 °C	0,5	10	10	10
60 °C	0	2,5	5	5
80 °C	0	0	0	5
100 °C	0	0	0	2,5
120 °C	0	0	0	2,5

- Für Verfahrensvarianten beim besonders guten Beispiel 16 ergab sich, daß die Temperatur zum Trocknen der wässerigen Zusammensetzung auf dem Galvalume®-Blech mindestens etwa 60 °C betragen sollte, um besonders
- 5 gute Ergebnisse des Korrosionsschutzes zu erbringen. Mit erhöhter Temperatur wird eine bessere Filmbildung und Vernetzung erzielt.

Tabelle 3: Ergebnisse der mechanischen Prüfungen

	Pendelhärte nach König, nach DIN 53 157	Dornbiegetest mit koni- schem Dorn von 3,2 mm bis 38 mm Durchmesser, nach DIN ISO 6860	Näpfchenzugtest nach Erichsen
B 1	60	Risse < 1,5 mm	unbeeinträchtigt
B 2	80	Risse < 1,5 mm	unbeeinträchtigt
B 3	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 4	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 5	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 6	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 7	70	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 8	80	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 9	120	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 10	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 11	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 12	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 13	80	keine Risse	unbeeinträchtigt
VB14	40	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 15	50	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 16	60	keine Risse	unbeeinträchtigt

B 17	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 18	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 19	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 20	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
VB 1	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
VB 2	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
VB 3	60	keine Risse	gerissen, Abrieb
VB 4	nicht anwendbar	nicht anwendbar	gerissen, Abrieb: schlechter als VB 3

Die kleinsten Werte der Korrosionstests der Tabellen 1 und 2 geben die besten Resultate wieder. Auch die Ergebnisse der Tests der Tabelle 3 zeigen zwischen den verschiedenen polymeren Beschichtungen deutliche Unterschiede, vor allem beim Stapeltest. Die besten erfindungsgemäßen Beschichtungen sind bezüglich der Korrosionsbeständigkeit auf Flächen den chromathaltigen Beschichtungen zumindest ebenbürtig. Falls jedoch den erfindungsgemäßen Beschichtungen auch Chromat zugesetzt werden sollte, kann auch die Kantenkorrosion den bisher bekannten chromathaltigen Produkten als mindestens ebenbürtig angesehen werden.

Der sog. Stapeltest kann u.a. der Prüfung auf Rostbildung dienen. Mit diesem Kurzzeit-Test lässt sich der Korrosionsschutz z.B. von behandelten Bandoberflächen bezüglich des Einflusses von feuchtwarmer Atmosphäre beurteilen, wie sie z.B. bei Lagerung oder Transport durch verschiedene Klimazonen eines aufgewickelten Bandes (= Coil) auftreten kann. Hierfür werden jeweils 8 oder 10 beidseitig mit der Behandlungsflüssigkeit behandelte und getrocknete Prüfbleche z.B. im Format 80 x 80 mm mit einer Schlagschere geschnitten. Die Schnittkanten bleiben ungeschützt und unbehandelt. Die Bleche müssen plan sein und werden horizontal und so gestapelt, daß der Grat der Schnittkanten in eine Richtung zeigt. Zwischen die Bleche wird mittels einer Bürette 1 ml VE-Wasser je 100 cm² Oberfläche auf die jeweilige Substratoberfläche aufgebracht. Der Blechstapel wird dann in

PE-Folie wasserdicht verpackt und verschweißt, so daß das VE-Wasser während der Prüfung nicht verdunsten bzw. entweichen kann. Der derart verpackte Blechstapel wird in eine Prüfkammer nach DIN 50 017 KK über eine Prüfzeit von 4 Wochen eingelagert. Danach wird beurteilt, welche Art

5 von Rost (Rotrost, Schwarzrost, Weißrost) sich im Kantenbereich entwickelt hat und welcher prozentuale Flächenanteil hieran betroffen ist. Außerdem wird beurteilt, welche Art von Rost sich über die gesamte Oberfläche entwickelt hat und wie groß der prozentuale korrodierte Flächenanteil auf der behandelten Blechoberfläche ist. Galvalume®-Bleche korrodieren hierbei

10 zunächst weiß bzw. schwarz und - wenn die Aluminium-Zink-Legierungsbeschichtung aufgebraucht bzw. bis auf das Stahlblech beschädigt ist - vergleichbar mit Stahl rot.

Die Pendelhärte wurde über jeweils 5 Meßwerte gemittelt, wobei die Werte

15 entsprechend auf- bzw. abgerundet wurden. Je niedriger die Pendelhärte ist, desto weicher ist der Film und üblicherweise ist dann auch die Haftung des Films auf der metallischen Oberfläche besser. Andererseits sind Gitterschnittergebnisse, die die Adhäsion charakterisieren könnten, bei derart dünnen Filmen nicht besonders aussagekräftig. Beim Vergleichsbeispiel 14

20 in Zusammenhang mit den Beispielen 15 bis 18 zeigt sich eine Härtezunahme aufgrund einer Zugabe von SiO₂-Partikeln.

Die zähelastischen Eigenschaften der erfindungsgemäß Beschichtung wurden so eingestellt, daß die Beschichtung weder zu weich, noch zu hart

25 für den mechanischen Angriff der Werkzeuge während der Umformung ist. Dadurch bleibt eine weitgehend unbeschädigte Beschichtung nach der Umformung erhalten. Außerdem werden die Schnittkanten durch diese zähelastischen Eigenschaften relativ gut geschützt, da die Beschichtung an den Schnittkanten nicht splittert und teilweise sogar auf die Schnittkante aufgezogen wird und dadurch einen erhöhten Kantenschutz erzielt. Ein Splitten

30 der erfindungsgemäß Beschichtung während der Herstellung von Blechabschnitten würde eine Verschmutzung der Formwerkzeuge verursachen,

die zu unerwünschten Markierungen während der auf die Formgebung folgenden Prozeßschritte auf den Blechoberflächen führen kann. Aufgrund des optimierten zähelastischen Verhaltens ist überraschenderweise ein Gleit- und ein Reibverhalten erzielt worden, das keine anfänglich sehr niedrigen 5 Werte und dann einen sehr schnellen Anstieg der Gleit- und Reibwerte ergibt, sondern außerordentlich lange niedrige Werte des Gleitens und Reibens während unterschiedlicher Umform-Folgeprozesse ermöglicht.

Der Dombiegetest belegt die gute Flexibilität und die gute Haftung der Be- 10 schichtung zum metallischen Untergrund sowie ihre hervorragende Umform- barkeit.

Das Umformen erfolgte mit einer Näpfchenzugmaschine der Fa. Erichsen, Modell 142-20, mit einer Niederhaltekraft von 2500 kp und mit einer Ziehkraft 15 von 2 Mp. Aus den erfindungsgemäß behandelten Blechabschnitten aus Galvalume® wurden Ronden von 60 mm Durchmesser ausgestanzt, die zu hutförmigen Näpfchen mit Krempe meistens ca. 15 bis 17 mm tief und mit einem Näpfchendurchmesser von ca. 35 mm gezogen wurden. In den Bereichen der Innenradien der Näpfchen trat ohne Zusatz eines Gleit- oder/und 20 Umformmittels wie Wachs eine Beschädigung der Aluminium-Zink-Blume auf, teilweise mit einem extrem starken metallischen Abrieb. Durch einen ggf. auch nur geringen Zusatz eines Gleit- oder/und Umformmittels wurde diese Oberflächenbeschädigung vermieden und die Krempe (Ronde) auf Durchmesser im Bereich von etwa 48 mm zusammengezogen. Ohne den 25 Zusatz eines Gleit- oder/und Umformmittels wurde das Umformen beeinträchtigt, indem die Krempe (Ronde) in geringerer Weise als mit diesem Zu- satz ihren Durchmesser verringerte, etwa auf Durchmesser nur im Bereich von etwa 58 mm. Dieser Durchmesser ist teilweise auch vom Zeitpunkt des Auftretens eines Risses und der damit verbundenen Maschinenabschaltung 30 abhängig. Die Näpfchen waren dann meistens nur 5 bis 10 mm tief gezogen worden. Zusätzlich trat ohne Zusatz eines Gleit- oder/und Umformmittels immer ein meist längerer Riß im Bereich des Außenradius des Näpfchens

- auf, wodurch sich die mittlere tiefgezogene Fläche des Nämpfchens wie bei einer teilweise geöffneten Dose steil stehend nach einer Seite hin abhob. Beim Vergleichsbeispiel 14 in Zusammenhang mit den Beispielen 15 bis 18 zeigte sich kein Unterschied in der visuellen Ausprägung der gezogenen
- 5 Nämpfchen bezüglich des großen Außendurchmessers, der Formausbildung und der Oberflächenausbildung. Auch ein Benetzen der Oberfläche mit einer Kupfersulfatlösung, so daß sich auf Fehlstellen in der organischen Beschichtung aufgrund der Reaktion der Zinkbeschichtung mit dem Kupfersulfat ein rotbraun bis schwarz gefärbte Reaktionsoberfläche ausbilden konnte,
- 10 zeigte keine Unterschiede zwischen Nämpfchen mit unterschiedlichem SiO_2 -Partikelgehalt an. Die guten Umformeigenschaften scheinen daher von dem Gehalt an organischer Substanz, insbesondere vom oxidierten Polyethylen, zu stammen und werden durch den Gehalt an anorganischen Partikeln positiv beeinflußt.
- 15 Bleche, wie sie in dem erfindungsgemäßem Beispiel 11 beschichtet wurden, wurden bei unterschiedlicher Temperatur PMT, nämlich bei Raumtemperatur über 72 Stunden, bei 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C oder 120 °C über jeweils 5 Minuten und danach über mindestens 70 Stunden bei Raumtemperatur
- 20 weitergetrocknet. Es zeigte sich kein Unterschied in der visuellen Ausprägung der gezogenen Nämpfchen bezüglich des großen Außendurchmessers, der Formausbildung und der Oberflächenausbildung, auch nicht nach Benetzen mit Kupfersulfat. Allerdings zeigte sich beim Salzsprühtest, daß bei den entsprechend dem erfindungsgemäßem Beispiel 11 behandelten Substratab-
- 25 schnitten, die bei einer Temperatur von 20 °C, 40 °C oder 60 °C getrocknet wurden, nur ein befriedigender, aber mit steigender Temperatur besserer Korrosionsschutz erreichbar war. Die mit dem erfindungsgemäßem Beispiel 11 behandelten Substratabschitte, die bei einer von Temperatur 80 °C, 100 °C oder 120 °C getrocknet wurden, zeigten einen guten, mit steigender
- 30 Temperatur sogar einen sehr guten Korrosionsschutz.

Es wird erwartet, daß die an Galvalume®-Blechen ausgeführten Versuche und ermittelten Ergebnisse auf Bleche, die mit AISi-, ZnAl-, ZnFe-, ZnNi-, Al und Zn-Beschichtungen versehen sind, ohne Änderung der Verfahrensparameter übertragbar sind und zu nahezu gleichartigen Ergebnissen führen.

5

B) Behandlung von kaltgewalztem Stahl (CRS):

Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 21 bis 28 und unter Bezug auf die Vergleichsbeispiele 5 bis 8 wird im folgenden eingegangen auf

1. den steigenden Anteil des organischen Korrosionsinhibitors (Beispiele 10 21 bis 25),
2. die Beispiele 26 und 28 für Styrol-Butadien-Mischpolymerisate als Filmbildner,
3. die Beispiele 27 und 28 für Epoxid-Mischpolymerisate als Filmbildner,
4. die Vergleichsbeispiele 5 bis 8 für Stahl im unbehandelten, beölten, 15 alkaliphosphatierten oder zinkphosphatierten Zustand.

Die nachfolgenden Beispiele 21 bis 28 sind im Vergleich zu den Beispielen 1 bis 20 an Galvalume®-Blechen speziell zur Vorbehandlung vor dem Lackieren bzw. zur Behandlung jeweils von kaltgewalztem Stahl (CRS) gedacht. Ziel ist es, im Vergleich zu der bisher üblichen Beölung der Stahloberflächen 20 als temporärem Korrosionsschutz eine korrosionsschützend vorbehandelte Stahloberfläche einzusetzen, die anders als der Ölfilm vor der nachfolgenden Lackierung nicht mehr entfernt werden muß und dadurch ggf. erhebliche Vorteile bezüglich der Umweltbelastung bringt: Die Entsorgung des Korrosionsschutzöles aus den Reinigerbädern, die üblicherweise vor der nachfolgenden Lackierung im Einsatz sind, entfällt dadurch weitgehend oder vollständig, falls nicht auch bisher schon auf diese Reinigungsprozesse voll-

ständig verzichtet werden konnte, weil die Oberflächen während des Transports, der Lagerung oder/und der Weiterverarbeitung der metallischen Substrate nicht verschmutzt wurden oder/und nicht beölt wurden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren ist als Primer-integrierte Vorbehandlung
- 5 zur Herstellung von lackierten Oberflächen aus kaltgewalztem Stahl von wirtschaftlicher Bedeutung: Erfindungsgemäß wird eine korrosionsschützende Behandlung der Stahloberfläche vorgeschlagen, die zunächst während Transport, Lagerung und Weiterverarbeitung der Stahloberfläche einen Korrosionsschutz bietet und anschließend ein Teil der Gesamtlackierung ist.
- 10 Damit ist es gelungen, einen Pretreatment-Primer für Stahl zu entwickeln.

Erfindungsgemäßes Beispiel 21:

Stahlbleche, die aus handelsüblichem kaltgewalzten Stahlband der Güteklafe ST 1405 erhalten wurden, die zum Zwecke des Schutzes bei der Lagerung beölt waren, wurden zunächst in einem alkalischen Spritzreiniger

15 entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend mit der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung behandelt. Dabei wurde eine definierte Menge der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) mit Hilfe eines Rollcoaters so aufgetragen, daß sich eine Naßfilmdicke von ca. 10 ml/m² ergab. Anschließend wurde der Naßfilm bei

20 einer Temperatur im Bereich von 80 bis 100 °C PMT aufgetrocknet, verfilmt und ausgehärtet. Die Badlösung bestand aus:

- 100 Gew. Tl. Wasser,
- 2,70 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
- 25 2,00 Gew. Tl. Styrolacrylat,
- 2,70 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
- 1,40 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
- 30 0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,

0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol und
0,10 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
5 TPA-Amin-Komplex.

Erfnungsgemäßes Beispiel 22:

Stahlbleche wurden wie im Beispiel 21 beschrieben mit der nachfolgenden
10 Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

100 Gew. Tl. Wasser,
2,70 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
1,90 Gew. Tl. Styrolacrylat,
15 2,65 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
1,37 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylén,
20 0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol und
0,28 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.

25

Erfnungsgemäßes Beispiel 23:

Stahlbleche wurden wie im Beispiel 21 beschrieben mit der nachfolgenden
Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

30

100 Gew. Tl. Wasser,
2,65 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,

- 1,60 Gew. Tl. Styrolacrylat,
2,65 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
1,32 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
5 Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol und
10 0,48 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.

Erfnungsgemäßes Beispiel 24:

- 15 Stahlbleche wurden wie im Beispiel 21 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:
100 Gew. Tl. Wasser,
20 2,45 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
1,45 Gew. Tl. Styrolacrylat,
2,45 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
1,27 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
25 Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol,
30 0,40 Gew. Tl. Ammonium-Zirkonium-Carbonat und
0,68 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.

Erfnungsgemäßes Beispiel 25:

- 5 Stahlbleche wurden wie im Beispiel 21 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

100 Gew. Tl. Wasser,
2,55 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
10 1,70 Gew. Tl. Styrolacrylat,
2,55 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
1,28 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
15 0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol und
0,88 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
20 TPA-Amin-Komplex.

Erfnungsgemäßes Beispiel 26:

- 25 Stahlbleche wurden wie im Beispiel 21 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

100 Gew. Tl. Wasser,
4,25 Gew. Tl. Styrol-Butadien-Copolymerisat, carboxylgruppenhaltig,
30 2,65 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
1,32 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,

0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan;
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol und
5 0,48 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.

Erfnungsgemäßes Beispiel 27:

10 Stahlbleche wurden wie im Beispiel 21 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

100 Gew. Tl. Wasser,
4,25 Gew. Tl. Mischpolymerisat auf der Basis von Epoxid-Acrylat,
15 2,65 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
1,32 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
20 0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol und
0,48 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.

25 Erfnungsgemäßes Beispiel 28:

Stahlbleche wurden wie im Beispiel 21 beschrieben mit der nachfolgenden Behandlungsflüssigkeit behandelt, getrocknet und geprüft:

30 100 Gew. Tl. Wasser,
2,15 Gew. Tl. Styrol-Butadien-Copolymerisat, carboxylgruppenhaltig,

- 2,10 Gew. Tl. Mischpolymerisat auf der Basis von Epoxid-Acrylat,
2,65 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
1,32 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
5 Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol und
10 0,48 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.

Vergleichsbeispiel 5:

15 Stahlbleche der Gütekasse ST 1405 ohne korrosionsschützende Behandlung wurden einem Schwitzwasser-Wechselklimatest nach DIN 50 017 KFW unterworfen (siehe Tabelle 4).

Vergleichsbeispiel 6:

20 Stahlbleche der Gütekasse ST 1405 wurden mit einer handelsüblichen Walzwerkbeölung behandelt. Danach wurden sie einem Schwitzwasser-Wechselklimatest nach DIN 50 017 KFW unterworfen (siehe Tabelle 4).

25 Vergleichsbeispiel 7:

Stahlbleche, die aus handelsüblichem kaltgewalzten Stahlband der Gütekasse ST 1405 erhalten wurden, die zum Zwecke des Schutzes bei der Lagerung beölt waren, wurden zunächst in einem alkalischen Spritzreiniger
30 entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend mit der handelsüblichen Alkaliphosphatierung Unibond® WH behandelt, wobei eine Schichtdicke von etwa 0,3 µm erzielt wurde. Danach

wurden sie einem Schwitzwasser-Wechselklimatest nach DIN 50 017 KFW unterworfen (siehe Tabelle 4).

Vergleichsbeispiel 8:

Stahlbleche, die aus handelsüblichem kaltgewalzten Stahlband z. B. der
 5 Güteklaasse ST 1405 erhalten wurden, die zum Zwecke des Schutzes bei der Lagerung beölt waren, wurden zunächst in einem alkalischen Spritzreiniger entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend mit der handelsüblichen Trikationen-Zinkphosphatierung Gardobond® 101 , wie sie in der Allgemeinindustrie im Einsatz ist, behandelt, wobei
 10 eine Schichtdicke von etwa 1,5 µm erzielt wurde. Danach wurden sie einem Schwitzwasser-Wechselklimatest nach DIN 50 017 KFW unterworfen (siehe Tabelle 4).

Ergebnisse der Prüfungen an behandeltem, kaltgewalzten Stahl:

Die getrockneten und bei der Trocknung thermisch ausgehärteten Filme der
 15 erfindungsgemäßen Polymer-haltigen Beschichtungen zeigten eine Schichtdicke im Bereich von 0,8 bis 1 µm. Die Beschichtung der Vergleichsbeispiele 7 und 8 wies eine Dicke von etwa 0,3 bzw. 1,5 µm auf. Alle erfindungsgemäßen Beschichtungen waren durchsichtig, farblos und zeigten einen leichten Seidenglanz, so daß der optische Charakter der metallischen Oberfläche
 20 praktisch unverändert erkennbar blieb.

Tabelle 4: Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfungen der Beispiele 21 bis 28 und der Vergleichsbeispiele 5 bis 8

Schwitzwasser-Wechselklimatest nach DIN 50 017 KFW	Flächenkorrosion nach 1 Cyklus in %	Flächenkorrosion nach 3 Cyklen in %	Flächenkorrosion nach 5 Cyklen in %	Flächenkorrosion nach 7 Cyklen in %	Flächenkorrosion nach 10 Cyklen in %
B 21	0	0	5	15	20

B 22	0	0	2	10	15
B 23	0	0	0	2	5
B 24	0	0	0	0	0
B 25	0	0	0	0	0
B 26	0	0	0	0	0
B 27	0	0	0	0	0
B 28	0	0	0	0	0
VB 5	80	100	entfällt	entfällt	entfällt
VB 6	5	20	30	40	60
VB 7	30	70	100	entfällt	entfällt
VB 8	20	30	60	100	entfällt

Tabelle 5: Ergebnisse der mechanischen Prüfungen

	Pendelhärte nach König, nach DIN 53 157	Dornbiegetest mit koni- schem Dorn von 3,2 mm bis 38 mm Durchmesser, nach DIN ISO 6860	Näpfchenzugtest nach Erichsen
B 21	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 22	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 23	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 24	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 25	60	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 26	50	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 27	70	keine Risse	unbeeinträchtigt
B 28	55	keine Risse	unbeeinträchtigt

- 5 Die Versuchsergebnisse an den erfindungsgemäßen Beispielen 21 bis 25 zeigen, daß ein erhöhter Anteil an Korrosionsinhibitor den Korrosionsschutz spürbar verbessert. Anhand der Beispiele 26 bis 28 wird deutlich, daß durch den Zusatz von Acrylat-Epoxid-Mischpolymerisat bzw. von Styrol-Butadien-Copolymerisat anstelle von Styrolacrylat bzw. Acryl-Polyester-Polyurethan-
- 10 Mischpolymerisat eine verbesserte Haftung zum Untergrund und eine erhöhte Chemikalienbeständigkeit insbesondere gegen alkalische Stoffe erzielt

wird. Hierbei zeigte sich, daß die Korrosionsbeständigkeit ab einem Mindestgehalt an mindestens einem Korrosioninhibitor gute bzw. gleichmäßig gute Ergebnisse ergibt. Die Beschichtungen der erfindungsgemäßen Beispiele 21 bis 28 sind hervorragend zur Umformung von kaltgewalztem Stahl geeignet.

- 5 Die Vergleichsbeispiele 5 bis 8 brauchten hierbei nicht getestet zu werden, da deren Beschichtungen für Umformungen gänzlich ungeeignet sind.

Im Vergleich zur beölten Substratoberfläche ohne klassische Korrosionsschutzschicht (VB 6) sowie im Vergleich zur sogenannten nicht-schichtbildenden Vorbehandlungsschicht bzw. schichtbildenden Vorbe-

- 10 handlungsschicht wie z.B. durch Alkaliphosphatieren (VB 7) oder Zinkphosphatieren(VB 8), bei der die vorbehandelten Bleche anschließend überlackiert werden, haben die erfindungsgemäßen Beschichtungen vor allem den Vorteil, daß an während der Lackierung schwer oder nur unzureichend zugänglichen Oberflächenbereichen ein durchaus ausreichender bis befriedi-
15 gender Korrosionsschutz durch die erfindungsgemäße Schutzschicht sicher- gestellt werden kann, z.B., wenn Band erfindungsgemäß beschichtet und erst danach umgeformt wird und ggf. danach lackiert wird. Im Vergleich zur beölten Substratoberfläche ohne klassische Korrosionsschutzschicht sowie im Vergleich zur sogenannten nicht-schichtbildenden Vorbehandlungsschicht
20 bzw. schichtbildenden Vorbehandlungsschicht wie z.B. durch Alkaliphosphatieren oder Zinkphosphatieren, die überlackiert werden müssen, hat das er- findungsgemäße Verfahren weiterhin den Vorteil, auch ohne Lackierung ei- nen befriedigenden Korrosionsschutz zu gewährleisten, z.B. bei Architek- turblechen im Innenbereich oder in geschützten Bereichen ohne höhere
25 Luftfeuchtigkeit z.B. verbaut unter dem Dach

Die Beschichtungen entsprechend den Beispielen 21 bis 28 sind als Vorbe- handlungsschicht vor dem Lackieren oder als Behandlungsschicht von kalt- gewalztem Stahl (CRS) gut geeignet, der nach einer entsprechenden Lager- zeit zu Formteilen weiterverarbeitet und anschließend lackiert wird oder der

- 30 zu Komponenten ohne nachfolgende Lackierung im Innenbereich verarbeitet

wird und daher nicht der durch Freibewitterung üblichen Beanspruchung ausgesetzt wird.

- Die Beschichtung entsprechend der erfindungsgemäßen Beispiele 26 bis 28 ist bedingt durch die Kunstharzkombination mit einem hohen Anteil an
- 5 Epoxid-Acrylat-Mischpolymerisat bzw. Sytrol-Butadien-Copolymerisat im Außenbereich nur als Vorbehandlung vor einer nachfolgenden Lackierung geeignet und nicht als dauerhafter Blankkorrosionsschutz im Außenbereich, da diese Beschichtung nicht ausreichend gegen die UV-Strahlungsbelastung beständig ist, wie sie während einer Freibewitterung einwirkt. Im Innenbereich können diese Beschichtungen nur bei sehr geringer Luftfeuchtigkeit als Behandlung ohne nachfolgenden Lack eingesetzt werden.

- Es ist erstaunlich, daß es für den Einsatz auf besonders korrosionsempfindlichen Oberflächen wie z.B. Stahl gelang, eine Polymer-haltige Beschichtung zu entwickeln, die auf wässriger Basis ist, die frei von oder relativ arm an
- 15 organischen Lösemitteln ist, die bei niedriger Temperatur - unter 120 °C PMT, insbesondere im Bereich von 60 bis 80 °C PMT - und schnell - bei Bandanlagen innerhalb einer Zeit von 1 bis 3 s bzw. bei Teilebeschichtung durch Tauchen wegen der Ablaufkanten in einer Zeit von 5 bis 10 Minuten, bei Sprühen von Teilen in einer Zeit bis zu 5 Minuten - trocknen, verfilmen
- 20 und üblicherweise zumindest teilweise vernetzen kann und trotzdem eine gute Korrosionsbeständigkeit gewährleistet. Vorzugsweise sollen derartige erfindungsgemäße Beschichtungen auf Stahl ein Schichtgewicht von 0,8 bis 2 g/m², entsprechend einer Schichtdicke im Bereich etwa von 0,7 bis 2,5 µm, aufweisen.

25 C) Behandlung bzw. Vorbehandlung von Magnesiumgußteilen:

Erfindungsgemäßes Beispiel 29:

Gußteile in Form von ca. 5 mm dicken Platten aus den Magnesiumlegierungen AZ91D und AM50A auf Basis von MgAlZn bzw. MgAlMn wurden zu-

nächst in einem alkalischen Spritzreiniger entfettet, mit Wasser gespült, bei erhöhter Temperatur getrocknet und anschließend mit der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung behandelt. Dabei wurde eine Menge der wässrigen Zusammensetzung (Badlösung) durch Eintauchen in die Behandlungsflüssigkeit aufgetragen, so daß sich eine durchschnittliche Naßfilmdicke von ca. 1 bis 1,5 ml/m² ergab. Anschließend wurde der Naßfilm bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 100 °C PMT aufgetrocknet, verfilmt und ausgehärtet. Die Badlösung bestand aus:

- 10 100 Gew. Tl. Wasser,
2,60 Gew. Tl. Acryl-Polyester-Polyurethan-Mischpolymerisat,
1,80 Gew. Tl. Styrolacrylat,
2,60 Gew. Tl. Ethylen-Acryl-Mischpolymerisat mit einem
Schmelzpunkt im Bereich von 70 bis 90 °C,
15 1,40 Gew. Tl. kolloidales Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen
Partikelgröße im Bereich von 10 bis 20 nm,
0,50 Gew. Tl. oxidiertes Polyethylen,
0,10 Gew. Tl. Polysiloxan,
0,10 Gew. Tl. Entschäumer,
20 0,40 Gew. Tl. langkettiger Alkohol,
0,40 Gew. Tl. Ammonium-Zirkonium-Carbonat und
0,10 Gew. Tl. organischer Korrosionsinhibitor auf der Basis von einem
TPA-Amin-Komplex.
25 Vergleichsbeispiel 9:

Im Vergleich zu Beispiel 29 wurde die Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 2 entsprechend dem Verfahren von Beispiel 29 auf Platten der gleichartigen Magnesiumlegierungen aufgebracht.

30

Ergebnisse der Prüfungen an Magnesiumgußteilen:

Tabelle 6: Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfungen

	Salzsprüh-test ASTM B117-73 Flächenkorrosion nach 120 h in %	Salzsprüh-test ASTM B117-73 Flächenkorrosion nach 240 h in %	Salzsprüh-test ASTM B117-73 Flächenkorrosion nach 480 h in %	Salzsprüh-test ASTM B117-73 Kanten-korrosion nach 480 h in mm	Schwitzwasser-Konstant-klima-Test DIN 50 017 KK Flächen-korrosion nach 240 h in %
B 29	0	10	20	0	0
VB 9	0	10	20	0	0

Die Pendelhärtebestimmung der erfindungsgemäßen Beschichtung ergab Werte von 60. Da Magnesiumlegierungen mit wenigen Ausnahmen nicht tiefziehfähig sind, konnte der Dornbiegetest nicht durchgeführt werden. Die getrockneten und bei der Trocknung thermisch ausgehärteten Filme der erfindungsgemäßen Polymer-haltigen Beschichtungen zeigten eine durchschnittliche Schichtdicke von etwa 1,2 µm. Die Beschichtung des Vergleichsbeispiels 9 wies eine durchschnittliche Schichtdicke von etwa 1,2 µm auf. Die erfindungsgemäße Beschichtung war durchsichtig, farblos und zeigte einen leichten Seidenglanz, so daß der optische Charakter der metallischen Oberfläche praktisch unverändert erkennbar blieb. Die chromfreie erfindungsgemäße Beschichtung war einer Chrom- und Polymer-haltigen Beschichtung bezüglich der Korrosionsbeständigkeit gleichwertig.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche, insbesondere von Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn, Zink oder
5 Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn oder/und Zink enthaltenden Legierungen, mit einer wässerigen Zusammensetzung, die weitgehend oder gänzlich von Chrom(VI)-Verbindungen frei sein kann, zur Vorbehandlung vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung, bei der der zu beschichtende Körper ggf. - insbesondere ein Band oder Bandabschnitt - nach der Beschichtung umgeformt wird, dadurch
10 gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung neben Wasser
 - a) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes Polymer mit einer Säurezahl im Bereich von 5 bis 200 enthält,
 - b) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µm Durchmesser,
 - c) mindestens ein Gleitmittel oder/und mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor,
 - d) ggf. mindestens ein organisches Lösemittel,
 - e) ggf. mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan,
 - f) ggf. mindestens ein Vernetzungsmittel insbesondere auf Basis einer basischen Verbindung und
 - g) ggf. mindestens eine Chrom(VI)-Verbindung enthält,
- 25 wobei die saubere metallische Oberfläche mit der wässerigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein Partikel enthaltender Film auf

der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der anschließend getrocknet wird und ggf. zusätzlich ausgehärtet wird,

wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 10 µm aufweist, bestimmt durch Ablösen einer definierten Fläche des ausgehärteten Films und Auswiegen.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner in der Form einer Lösung, Dispersion, Emulsion, Mikroemulsion oder/und Suspension vorliegt.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner mindestens ein Kunsthärz ist, insbesondere ein Kunsthärz auf Basis Acrylat, Ethylen, Polyester, Polyurethan, Siliconpolyester, Epoxid, Phenol, Styrol, Harnstoff-Formaldehyd, deren Derivate, Copolymeren, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate.
- 15 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner ein Kunsthärzgemisch oder/und Mischpolymerisat ist, das einen Gehalt an Kunsthärz auf Basis Acrylat, Epoxid, Ethylen, Harnstoff-Formaldehyd, Phenol, Polyester, Polyurethan, Styrol oder/und Styrolbutadien enthält, aus dem während bzw. nach der Abgabe von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen ein organischer Film ausbildet wird.
- 20 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner Kunsthärze oder/und Polymere bzw. Derivate, Copolymeren, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate auf der Basis von Acrylat, Epoxid, Phenol, Polyethylenimin, Polyurethan, Polyvinylalkohol, Polyvinylphenol, Polyvinylpyrrolidon oder/und Polyasparaginsäure, insbesondere Copolymeren mit einer Phosphor enthaltenden Vinylverbindung, enthält.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Molekulargewichte der Kunstharze, Copolymeren, Polymere bzw. deren Derivate, Mischungen oder/und Mischpolymerisate im Bereich von mindestens 1000 u, vorzugsweise von mindestens 5000 u, besonders bevorzugt von 20.000 bis 200.000 u betragen.
- 5
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des organischen Filmbildners in einer wässrigen Zubereitung ohne Zugabe weiterer Verbindungen im Bereich von 1 bis 12 liegt.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner nur wasserlösliche Kunstharze oder/und Polymere enthält, insbesondere solche, die in Lösungen mit pH-Werten ≤ 5 stabil sind.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner Kunstharz oder/und Polymer enthält, die Carboxyl-Gruppen aufweisen.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen der Kunstharze mit Ammoniak, mit Aminen wie z.B. Morpholin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder 20 Triethanolamin oder/und mit Alkalimetallverbindungen wie z.B. Natriumhydroxid stabilisiert sind.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung 0,1 bis 1000 g/L des organischen Filmbildners enthält, vorzugsweise 2 bis 600 g/L.
- 25 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung mindestens ein teilhydrolysiertes oder gänzlich hydrolysiertes Silan enthält.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Aminosilan, ein Epoxysilan, ein Vinylsilan oder/und mindestens ein entsprechendes Siloxan enthalten ist.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an mindestens einem Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan in der wässerigen Zusammensetzung vorzugsweise 0,1 bis 50 g/L beträgt.
5
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinverteiltes Pulver, eine Dispersion oder eine Suspension wie z.B. ein Carbonat, Oxid, Silicat oder Sulfat zugesetzt wird, insbesondere kolloidale oder/und amorphe Partikel.
10
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 8 nm bis 150 nm verwendet werden.
15
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel auf Basis von mindestens einer Verbindung des Aluminiums, Bariums, Cers, Kalziums, Lanthans, Siliciums, Titans, Yttriums, Zinks oder/und Zirkoniums zugesetzt werden.
20
18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel auf Basis von Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Cerdioxid, Siliciumdioxid, Silicat, Titanoxid, Yttriumoxid, Zinkoxid oder/und Zirkonoxid zugesetzt werden.
25

19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung 0,1 bis 500 g/L der mindestens einen anorganischen Verbindung in Partikelform enthält.
20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor enthält, insbesondere auf Basis von Amin(en), vorzugsweise mindestens ein Alkanolamin, mindestens ein leitfähiges Polymer oder/und mindestens ein Thiol.
5
21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung mindestens ein Vernetzungsmittel auf Basis einer basischen Verbindung enthält, vorzugsweise mindestens eines auf Basis von Titan, Hafnium oder/und Zirkonium bzw. auf Basis von Carbonat oder Ammoniumcarbonat.
10
22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung frei von anorganischen Säuren oder/und organischen Carbonsäuren ist.
15
23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösemittel für die organischen Polymere mindestens ein wassermischbarer oder/und wasserlöslicher Alkohol, ein Glykolether bzw. N-Methylpyrrolidon oder/und Wasser verwendet wird, im Falle der Verwendung eines Lösemittelgemisches insbesondere eine Mischung aus mindestens einem langkettigen Alkohol, wie z.B. Propylenglykol, ein Esteralkohol, ein Glykolether oder/und Butandiol mit Wasser, vorzugsweise jedoch nur Wasser ohne organisches Lösemittel.
20
24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an organischem Lösemittel 0,1 bis 10 Gew.-% beträgt.
25

25. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Gleitmittel mindestens ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, Polyethylen und Polypropylene verwendet wird, insbesondere ein oxidiertes Wachs.
- 5 26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzpunkt des als Gleitmittel eingesetzten Wachses im Bereich von 40 bis 160 °C liegt.
27. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein leitfähiges Polymer zugesetzt wird.
- 10 28. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens ein Photoinitiator zugesetzt wird, um eine Aushärtung durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung zu ermöglichen.
- 15 29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung teilweise durch aktinische Strahlung und teilweise durch Trocknung und Verfilmen bzw. thermische Vernetzung zur Aushärtung gebracht wird.
- 20 30. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung gegebenenfalls jeweils mindestens ein Biozid, einen Entschäumer, oder/und ein Netzmittel enthält.
31. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine wässrige Zusammensetzung mit einem pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 12 eingesetzt wird.
- 25 32. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 50 °C auf die metallische Oberfläche aufgebracht wird.

33. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Oberfläche bei der Applikation der Beschichtung auf Temperaturen im Bereich von 5 bis 120 °C gehalten wird.
34. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichtete metallische Oberfläche bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 400 °C PMT (peak-metal-temperature) getrocknet wird.
5
35. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten Bänder zu einem Coil aufgewickelt werden, ggf. nach einer Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 70 °C.
10
36. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Zusammensetzung durch Aufwalzen, Fluten, Aufrakeln, Spritzen, Sprühen, Streichen oder Tauchen und ggf. durch nachfolgendes Abquetschen mit einer Rolle aufgetragen wird.
15
37. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Pendelhärte von 30 bis 190 s aufweist, gemessen mit einem Pendelhärteteprüfer nach König nach DIN 53157.
- 20 38. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine derartige Flexibilität aufweist, daß beim Biegen über einen konischen Dorn bei einem Dornbiegetest weitestgehend nach DIN ISO 6860 für einen Dorn von 3.2 mm bis 38 mm Durchmesser - jedoch ohne die Testfläche anzureißen - keine Risse länger als 2 mm entstehen, die bei der anschließenden Benetzung mit Kupfersulfat durch Farbumschlag infolge Kupferabscheidung auf der aufgerissenen metallischen Oberfläche erkennbar werden.
25

39. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf den getrockneten und ggf. auch ausgehärteten Film jeweils mindestens eine Beschichtung aus Lack, Polymeren, Farbe, Klebstoff oder/und Klebstoffträger aufgebracht wird.

5 40. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten Metallteile, Bänder oder Bandabschnitte umgeformt, lackiert, mit Polymeren wie z.B. PVC beschichtet, bedruckt, beklebt, heißgelötet, geschweißt oder/und durch Clinchen oder andere Fügetechniken miteinander oder mit anderen Elementen verbunden werden.

10 41. Wässrige Zusammensetzung zur Vorbehandlung einer metallischen Oberfläche vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung jener Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung neben Wasser

15 a) mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes Polymer mit einer Säurezahl im Bereich von 5 bis 200 enthält,

20 b) mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µm Durchmesser,

c) mindestens ein Gleitmittel oder/und mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor,

d) ggf. mindestens ein organisches Lösemittel,

e) ggf. mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan,

f) ggf. mindestens ein Vernetzungsmittel insbesondere auf Basis einer basischen Verbindung und

g) ggf. mindestens eine Chrom(VI)-Verbindung enthält.

40. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 40 beschichteten Substrate wie z.B. einem Draht, einem Band oder einem Teil, dadurch gekennzeichnet, daß das zu beschichtende Substrat eine Drahtwicklung, ein Drahtgeflecht, ein Stahlband, ein Blech, eine Verkleidung, eine Abschirmung, eine Karosserie oder ein Teil einer Karosserie, ein Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobil oder Flugkörpers, eine Abdeckung, ein Gehäuse, eine Lampe, eine Leuchte, ein Ampelement, ein Möbelstück oder Möbelement, ein Element eines Haushaltsgeräts, ein Gestell, ein Profil, ein Formteil komplizierter Geometrie, ein Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, eine Stoßstange, ein Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, ein Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder ein Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte
nal Application No
PCT/EP 01/11507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D5/00 C09D5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 344 717 A (KAWASAKI STEEL CO) 6 December 1989 (1989-12-06) page 4, line 12-58 page 5, line 4-21 page 12, line 18-25; claims 1,3,6; table 1 ----	1-9,13, 15-18, 22,23, 25,26, 31-34, 36,41,42
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200042 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 2000-482650 XP002187245 & WO 00 39224 A (NIPPON PARKERIZING CO LTD), 6 July 2000 (2000-07-06) abstract ---- -/-	1-9, 15-18, 22,23, 25,26, 31-34, 36,41,42

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2002

Date of mailing of the international search report

01/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int:	na l Application No
PCT/EP 01/11507	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 551 568 A (BASF CORP) 21 July 1993 (1993-07-21) abstract page 4, line 1-11 page 4, line 38-40	41
A	page 5, line 23-32; claim 15; table I ---	1-40,42
A	US 5 905 105 A (RIVERA JOSEB ET AL) 18 May 1999 (1999-05-18) claims 1,7 ---	1,41,42
A	US 4 548 868 A (YONEZAWA KAZUMA ET AL) 22 October 1985 (1985-10-22) abstract ----	1,41,42

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte rnal Application No

PCT/EP 01/11507

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0344717	A 06-12-1989	JP 1301332 A JP 2511497 B2 JP 1301333 A AU 606804 B2 AU 3591389 A CA 1328582 A1 DE 68911991 D1 DE 68911991 T2 EP 0344717 A2 KR 9109984 B1 US 5061575 A JP 2043040 A		05-12-1989 26-06-1996 05-12-1989 14-02-1991 19-07-1990 19-04-1994 17-02-1994 21-04-1994 06-12-1989 09-12-1991 29-10-1991 13-02-1990
WO 0039224	A 06-07-2000	CN 1329645 T WO 0039224 A1 JP 2000239690 A		02-01-2002 06-07-2000 05-09-2000
EP 0551568	A 21-07-1993	US 5262464 A AT 156505 T DE 69221459 D1 DE 69221459 T2 DK 551568 T3 EP 0551568 A2 ES 2108722 T3		16-11-1993 15-08-1997 11-09-1997 12-03-1998 09-03-1998 21-07-1993 01-01-1998
US 5905105	A 18-05-1999	AT 200505 T AU 5733594 A DE 69330138 D1 DE 69330138 T2 EP 0672084 A1 WO 9412570 A1 US 5804652 A US 5859106 A US 5859107 A		15-04-2001 22-06-1994 17-05-2001 31-10-2001 20-09-1995 09-06-1994 08-09-1998 12-01-1999 12-01-1999
US 4548868	A 22-10-1985	JP 1044387 B JP 1709998 C JP 60149786 A DE 3563545 D1 EP 0149461 A1		27-09-1989 11-11-1992 07-08-1985 04-08-1988 24-07-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte tales Aktenzeichen
PCT/EP 01/11507

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D5/00 C09D5/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>EP 0 344 717 A (KAWASAKI STEEL CO) 6. Dezember 1989 (1989-12-06)</p> <p>Seite 4, Zeile 12-58 Seite 5, Zeile 4-21 Seite 12, Zeile 18-25; Ansprüche 1,3,6; Tabelle 1</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	<p>1-9, 13, 15-18, 22, 23, 25, 26, 31-34, 36, 41, 42</p>

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist!

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
14. Januar 2002	01/02/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Girard, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.	nales Aktenzeichen
PL/EP 01/11507	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200042 Derwent Publications Ltd.; London, GB; Class A82, AN 2000-482650 XP002187245 & WO 00 39224 A (NIPPON PARKERIZING CO LTD), 6. Juli 2000 (2000-07-06) Zusammenfassung ---	1-9, 15-18, 22,23, 25,26, 31-34, 36,41,42
X	EP 0 551 568 A (BASF CORP) 21. Juli 1993 (1993-07-21) Zusammenfassung Seite 4, Zeile 1-11 Seite 4, Zeile 38-40	41
A	Seite 5, Zeile 23-32; Anspruch 15; Tabelle I ---	1-40,42
A	US 5 905 105 A (RIVERA JOSEB ET AL) 18. Mai 1999 (1999-05-18) Ansprüche 1,7 ---	1,41,42
A	US 4 548 868 A (YONEZAWA KAZUMA ET AL) 22. Oktober 1985 (1985-10-22) Zusammenfassung -----	1,41,42

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT / EP 01/11507

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0344717	A	06-12-1989		JP 1301332 A JP 2511497 B2 JP 1301333 A AU 606804 B2 AU 3591389 A CA 1328582 A1 DE 68911991 D1 DE 68911991 T2 EP 0344717 A2 KR 9109984 B1 US 5061575 A JP 2043040 A		05-12-1989 26-06-1996 05-12-1989 14-02-1991 19-07-1990 19-04-1994 17-02-1994 21-04-1994 06-12-1989 09-12-1991 29-10-1991 13-02-1990
WO 0039224	A	06-07-2000		CN 1329645 T WO 0039224 A1 JP 2000239690 A		02-01-2002 06-07-2000 05-09-2000
EP 0551568	A	21-07-1993		US 5262464 A AT 156505 T DE 69221459 D1 DE 69221459 T2 DK 551568 T3 EP 0551568 A2 ES 2108722 T3		16-11-1993 15-08-1997 11-09-1997 12-03-1998 09-03-1998 21-07-1993 01-01-1998
US 5905105	A	18-05-1999		AT 200505 T AU 5733594 A DE 69330138 D1 DE 69330138 T2 EP 0672084 A1 WO 9412570 A1 US 5804652 A US 5859106 A US 5859107 A		15-04-2001 22-06-1994 17-05-2001 31-10-2001 20-09-1995 09-06-1994 08-09-1998 12-01-1999 12-01-1999
US 4548868	A	22-10-1985		JP 1044387 B JP 1709998 C JP 60149786 A DE 3563545 D1 EP 0149461 A1		27-09-1989 11-11-1992 07-08-1985 04-08-1988 24-07-1985